

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL DURALUMINIO EN MEZCLAS DE
GASOLINA Y BIOETANOL HASTA EL 20%, POR GRAVIMETRÍA Y
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

**ERICK RICARDO GAMBOA HERNÁNDEZ
YOLY MILENA PÁEZ ACUÑA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2010

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL DURALUMINIO EN MEZCLAS DE
GASOLINA Y BIOETANOL HASTA EL 20%, POR GRAVIMETRÍA Y
TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.**

**ERICK RICARDO GAMBOA HERNÁNDEZ
YOLY MILENA PÁEZ ACUÑA**

*Trabajo de Grado Presentado como Requisito Parcial para Optar al Título de
Ingeniero Metalúrgico*

**Director
Ph.D. DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2010**

DEDICATORIA

A DIOS por que sin el nada sería posible.

A mis padres Yolanda H. & Wilson G. y mi hermano Jhossep C. Por ser mi apoyo mi fuerza y mi principal soporte, por hacer de mí lo que soy y por permitirme llegar hasta donde estoy.

A mis compañeros y a todas aquellas personas que contribuyeron para poder subir este escalón.

A Yoly que más que una compañera hoy es una amiga con la cual fue posible cumplir esta meta.

Erick Ricardo Gamboa Hernández

DEDICATORIA

Doy gracias a Dios, por darme la vida, estar conmigo en cada paso que doy, por esta familia tan maravillosa que tengo, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haberme permitido llegar hasta este punto, por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio, llenando mi vida de dicha y bendiciones.

A mis padres Adolfo y Edilma que si no fuese por el esfuerzo realizados por ellos, mis estudios no hubiesen sido posibles.

A mi madre, que siempre ha sido mi fortaleza la cual fue necesaria para seguir adelante, por soportar mis errores, por ser mi guía y mi consejera indicándome el mejor camino a tomar y por hacer de mí lo que soy hoy en día, pero más que nada ,por su gran amor.

A mi padre, por enseñarme que no hay límites que lo que me proponga siempre lo voy a lograr gracias por creer en mí, por sus ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre.

A mis hermanas Sandra, Lilitiana y María Alejandra por su ánimo, compañía, apoyo incondicional y alegría que me brindan cada día de mi vida.

A Erick que fue un excelente compañero de tesis y amigo y gran persona, agradezco por su paciencia, comprensión, y apoyo moral el cual me brindo a lo largo de este gran recorrido.

A tí mi amado Ramón, por tu inmenso amor y apoyo, por comprenderme, porque en tu compañía las cosas malas siempre se convertirán en cosas buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe, Doy gracias Dios por haberte puesto en mi camino y permitirme crecer y soñar a tu lado.

A Luisa, por escucharme y aconsejarme siempre, por su apoyo y animo por compartir conmigo muchos momentos tanto alegres como tristes, por tener siempre tendida su mano amiga, por darme su cariño y amistad desde el día en que me conoció, demostrando siempre ser una gran amiga .

Armando, Fariel, Walter por su confianza y lealtad por haber estado con Erick y conmigo en cada etapa de la realización de este proyecto dando sus mejores aportes y sincera amistad.

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma, colaboraron o participaron en la realización de esta investigación, hago extensivo mi más sincero agradecimiento.

YOLY MILENA PAEZ ACUÑA

AGRADECIMIENTOS

A Dios por habernos permitido llegar hasta este punto y darnos salud para cumplir nuestros objetivos.

Agradecemos de manera especial y sincera al profesor Darío Yesid Peña por aceptarnos para realizar esta tesis de grado bajo su dirección. Su apoyo y confianza en nuestro trabajo y su capacidad para guiar nuestras ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en nuestra formación como ingenieros. Las ideas propias, siempre enmarcadas en su orientación y rigurosidad, han sido la clave del buen trabajo que hemos realizado juntos, el cual no se puede concebir sin su siempre oportuna participación. Le agradecemos también el habernos facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis. Muchas gracias Profesor.

Al Msc. Ing. Custodio Vásquez Quintero, nuestra más inmensa admiración, es un excelente maestro y persona, agradecemos su gran colaboración, por compartir sus amplios conocimientos y experiencia de gran ayuda para el desarrollo de nuestra investigación.

Al Ing. Orlando Aguirre por todas las oportunidades brindadas, por que aparte de ser un gran docente, amigo y director, es una gran persona siempre dispuesta a ayudar a sus estudiantes, por querer siempre lo mejor para la escuela y por permitirnos hacer parte de esta gran familia que es la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales.

Al Msc. Ing. Hugo Armando Estupiñan, por su asesoría académica y apoyo como codirector en este trabajo de grado.

Y a cada uno de los miembros del GIC que contribuyeron en nuestra formación, gracias por su colaboración y apoyo.

A nuestros compañeros y amigos de universidad: Luisa, Claudia, Walter, Julie, Armando, Fariel, Laura, Henry, Dora, Liliana a todos los miembros del Grupo Biocombustibles, Gracias a todos por haber aportado su granito de arena en la realización de esta tesis, como también a todos los profesores de nuestra escuela que contribuyeron a nuestra formación como profesionales.

A la Empresa TERPEL y a sus ingenieros Edgar Manjarres y Cesar Gelvez.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. OBJETIVOS	21
1.1 OBJETIVO GENERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
2. ESTADO DEL ARTE	22
3. MARCO TEÓRICO	26
3.1. GENERALIDADES	26
3.2. PISTONES DE DURALUMINIO	27
3.3. CORROSIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO	28
3.3.1. Corrosión localizada	28
3.3.2. Corrosión por picadura	29
3.3.3. Corrosión intergranular	30
3.4. BIOETANOL	31
3.4.1. Bioetanol como combustible	32
3.4.2. Corrosión de materiales por mezclas de gasolina- bioetanol	35
3.5. TÉCNICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN	36
3.5.1. Método gravimétrico o de diferencia de masa	37
3.5.2. Técnicas electroquímicas para la evaluación de velocidades de corrosión	38
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
4.1. RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA	41
4.2. VARIABLES DEL SISTEMA	41
4.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ENSAYOS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICA (ASTM G1)	42
4.3.1. Electrodo de Trabajo:	42
4.3.2. Electrodo utilizados.	45
4.3.3. Electrolito: mezcla bioetanol-gasolina (ASTM D 4806-09)	46
4.4. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO	46
4.5. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO (GASOLINA-BIOETANOL)	46

4.6. EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	46
4.7. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE PARA LOS ENSAYOS	48
4.7.1. Montaje de los ensayos electroquímicos	48
4.7.2. Montaje del ensayo gravimétrico	49
4.8. PRUEBAS REALIZADAS	49
4.8.1. Ensayo gravimétrico	49
4.8.2. Ensayos electroquímicos	50
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
5.1.1. Determinación de la velocidad de corrosión por pérdida de masa	52
5.1.2. Análisis microestructural	55
5.1.3. Extrapolación de Tafel	61
5.1.4 Curva de polarización potenciodinámica	65
5.1.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)	67
5.1.5. Comparación de los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas con la técnica gravimétrica.	74
6. CONCLUSIONES	75
7. RECOMENDACIONES	77
8. BIBLIOGRAFÍA	78
ANEXOS	86

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Cabeza de pistón	27
Figura 2. Corrosión por picadura en aleaciones de aluminio	30
Figura 3. Proceso de obtención de bioetanol	32
Figura 4. Daño en el pistón de aluminio debido a taponamiento del filtro	35
Figura 5. Solubilidad de agua en mezclas gasolina-etanol	36
Figura 6. Velocidad de corrosión Vs Tiempo	38
Figura 7. Diagrama de flujo de la metodología experimental	40
Figura 8. Pérdida de masa de las muestras durante el ensayo de inmersión	54
Figura 9. Curvas Tafel en mezclas bioetanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión, a) E15 y b) E20	62
Figura 10. Curva Tafel en bioetanol 100% para diferentes tiempos de inmersión	63
Figura 11. Curvas Tafel a diferentes concentraciones de bioetanol. a) T_1 y b) T_5	65
Figura 12. Curva potenciodinámica para la concentración E100	66
Figura 13. Diagrama de Pourbaix con las regiones de corrosión, pasivación y inmunidad, asumiendo pasivación por una película $Al(OH)_3$	66
Figura 14. Diagrama de Nyquist en mezclas de bioetanol 5% -gasolina a diferentes tiempos de inmersión	68
Figura 15. Diagrama de Nyquist para el duraluminio en mezclas de bioetanol 20% -gasolina a diferentes tiempos de inmersión	69
Figura 16. Diagrama de Nyquist para el duraluminio en mezclas de bioetanol - Gasolina a T_1 (cero días)	70
Figura 17. Diagrama de Nyquist a T_5 en diferentes concentraciones de bioetanol	71
Figura 18. Diagrama de Nyquist en bioetanol 100% a diferentes tiempos de inmersión	72

Figura 19. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) y E100

73

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Electrodo de trabajo	43
Fotografía 2. a) electrodo auxiliar 1 punta de platino. b) electrodo auxiliar 2 lámina de platino. c) electrodo de referencia Ag/AgCl	45
Fotografía 3. Montaje utilizado para los ensayos electroquímicos	48
Fotografía 4. Montaje gravimétrico	49
Fotografía 5. Microestructura del duraluminio atacada, a) 200x. b) 1000 x	55
Fotografía 6. Metalografía, a) T ₁ 100x, b) T ₁ 200x	56
Fotografía 7. Probetas después de inmersión en las mezclas a) E5 T ₅ 100x, b) E5 T ₅ 200x, c) E10 T ₅ 100x, d) E10 T ₅ 200x, e) E15 T ₅ 100x, f) E5 T ₅ 200x.	57
Fotografía 8. Mezcla E20 T ₅ a) 100x, b) 200x.	58
Fotografía 9. Probetas después de inmersión en bioetanol, a) T ₅ 50x,	58
Fotografía 10. Morfología obtenida por MEB de la superficie del duraluminio en diferentes zonas donde se observó los precipitados. a) MgZn ₂ alargados 300x, b) MgZn ₂ (círculos rojos) 300x y c) 300x.	59
Fotografía 11. Morfología obtenida por MEB de la superficie del duraluminio a T ₅ en E100 donde se observó los productos de corrosión. a) 300x, b) 500x, c) 1000x, d) 300x, e) 500x, f) 1000x.	60
Fotografía 12. Análisis EDX del duraluminio después de 28 días de inmersión en E100.	61

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Variables para el desarrollo del experimento	42
Tabla 2. Distribución de las probetas	45
Tabla 3. Materiales y equipos utilizados	47
Tabla 4. Datos obtenidos de gravimetría	53
Tabla 5. Valores de los parámetros determinados mediante la técnica de extrapolación de Tafel	64

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Diagramas de Nyquist para las mezclas bioetanol-gasolina	86
ANEXO B. Curvas de Polarización Tafel	88
ANEXO C. Diagramas de Bode experimental	89
ANEXO D. Figura 25. Esquema de la producción de azúcar y bioetanol de caña de azúcar	91
ANEXO E. Caracterización del bioetanol	92
ANEXO F. HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD ALCOHOL ETÍLICO	93
ANEXO G. Manejo del reactivo Inflamable	94
ANEXO H. Caracterización de las gasolinas base y la mezcla de gasolina con 10% en volumen de etanol.	97
ANEXO I. Composición química del duraluminio	98
ANEXO J. Diagrama de fases Al-Zn	99
ANEXO K. Valores obtenidos mediante la simulación de los circuitos equivalentes	100
ANEXO L. Simulación de la Celda utilizada para las pruebas electroquímicas	104

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSION DEL DURALUMINIO EN MEZCLAS DE GASOLINA Y BIOETANOL HASTA EL 20%, POR GRAVIMETRÍA Y TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS*.

AUTORES: GAMBOA HERNÁNDEZ Erick Ricardo y PÁEZ ACUÑA, Yoly Milena**.

PALABRAS CLAVES: Concentración de Bioetanol-Gasolina, duraluminio, velocidad de corrosión, técnicas electroquímicas.

Actualmente, en diversos países del mundo, el etanol que contiene bajas concentraciones de agua y de sustancias es utilizado principalmente como combustible de automoción. Sin embargo este combustible alternativo se encontró agresivo en aquellos materiales metálicos que constituyen el sistema de combustible. En el presente trabajo se expuso un estudio para determinar la velocidad de corrosión del duraluminio exponiéndolo a mezclas de bioetanol-gasolina en concentraciones del 5 al 20%, aplicando las técnicas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), Tafel, así como la técnica convencional de pérdida de masa y caracterización por microscopia electrónica de barrido (MEB). Los tiempos de exposición utilizados en ambas técnicas fueron 0, 7, 14, 21 y 28 días a una temperatura de 24°C. El principal objetivo fue determinar la velocidad de corrosión y la morfología de daño bajo las condiciones descritas. Los resultados de las curvas de polarización demostraron que el proceso de corrosión fue mixto con tendencia a sufrir corrosión localizada. Se aplicó la ecuación de Stern-Geary y la ley de Faraday para determinar las velocidades de corrosión. En general se observó que la velocidad de corrosión del duraluminio disminuyó con el tiempo de exposición, incrementándose la resistencia a la corrosión atribuido a la capa de óxido estable que tiende a presentarse en este tipo de aleaciones sobre su superficie. Los valores de corriente de corrosión obtenidos por los diferentes métodos electroquímicos coincidieron con los resultados obtenidos mediante el ensayo de pérdida de masa.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

ABSTRACT

TITLE: CORROSION EVALUATION OF DURALUMIN IN GASOLINE BLENDS AND BIOETHANOL TO 20% BY GRAVIMETRIC AND ELECTROCHEMICAL TECHNIQUES*.

AUTHOR: GAMBOA HERNANDEZ Erick Ricardo and PÁEZ ACUÑA, Yoly Milena**.

KEYWORDS: Bioethanol-gasoline concentration, duralumin, corrosion rate, electrochemical techniques.

Nowadays, in some countries, ethanol containing low concentrations of water and substances is used mainly as an automotive fuel. However, this alternative fuel is found in those aggressive metal materials that make up the fuel system. This paper presents a study to determine the rate of corrosion of duralumin exposing to bioethanol-gasoline blends at concentrations of 5 to 20%, using electrochemical techniques EIS, Tafel, and the technique conventional mass loss and characterization by scanning electron microscopy (SEM). The exposure times in both techniques used were 0, 7, 14, 21 and 28 days at a temperature of 24 ° C. The main objective was to determine the corrosion rate and morphology of damage under the conditions described. The results obtained from the polarization curves showed that the corrosion process was mixed with a tendency to localized corrosion. We applied the Stern-Geary equation and Faraday's law to determine the corrosion rates. In general it was observed that the corrosion rate of duralumin decreased with exposure time, increasing the corrosion resistance attributed to the stable oxide layer tends to occur in this type of alloy on its surface. The corrosion current values obtained by different electrochemical methods agreed with the results obtained by the mass loss method.

* Graduation Project

** Faculty Physical Chemistry of Engineering. School of Metallurgical Engineering. Director. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

INTRODUCCIÓN

El presente estudio se realizó con el fin de determinar la influencia y velocidad corrosiva del bioetanol en presencia de gasolina sobre los metales comúnmente utilizados en la fabricación de diversas partes que componen el sistema de combustión de los automóviles.

En condiciones normales de uso, los materiales metálicos están siempre sujetos a la corrosión, degradación debida a algún agente químico, típicamente asociado a formación de óxidos. Por esto, los componentes metálicos que trabajan con combustibles son fabricados en metales resistentes o adecuadamente protegidos para garantizar o extender al máximo su durabilidad. [1]

Particularmente, con relación al gasohol, el cual es un término empleado para definir la mezcla entre el alcohol y la gasolina, los metales considerados en riesgo de dañarse por la interacción con este combustible son: el acero, las aleaciones para fundición por presión (tipo Zamac) y las aleaciones de aluminio. [2]

Es importante observar que la adición de etanol a la gasolina acelera la velocidad de corrosión del acero y demás materiales que componen el automotor que están en contacto con la mezcla, principalmente debido a la eventual presencia de agua en la mezcla y la presencia de ácidos orgánicos. Los problemas también pueden agravarse si se da una separación de fases del gasohol, produciendo una fase acuosa con algún contenido alcohólico, que tiende a ser más corrosiva que el propio gasohol. Por otra parte, la corrosividad de mezclas de etanol y gasolina es directamente proporcional a la concentración alcohólica. [1]

El etanol, obtenido a partir de biomasa, surge como la mayor fuente de energía renovable y se espera que esta tendencia continúe en el futuro, dados los condicionantes de precios relativamente bajos de los granos (Trigo, maíz), el bagazo de caña y el aumento de los precios del petróleo, la gasolina. Al evaluar la

corrosión de los materiales expuestos a la mezcla podemos evitar impactos negativos de la mezcla en el parque automotor con el fin de aumentar su vida útil y no afectar a los usuarios. De esta manera se garantiza el éxito y se puede confirmar la viabilidad del uso de las mezclas definidas en los automóviles.

Actualmente en Colombia y el resto del mundo se está utilizando mezclas de gasolina-bioetanol, pero solo hasta un 10%, a excepción de Brasil, la principal razón para esta limitación se basa en la incompatibilidad de las mezclas de bioetanol con los materiales de los motores diseñados exclusivamente para gasolina.

En relación a otras partes del motor, se presentan problemas de corrosión en el carburador, la bomba de combustible, las mangueras de conducción de combustible, el filtro y el tanque de combustible. [3]

Se espera que con la realización de este proyecto se aporte una evaluación y un diagnóstico de factores influyentes en el funcionamiento del duraluminio presente en el automotor al contacto con las mezclas, también se espera evaluar su susceptibilidad a la corrosión incrementada por la concentración de bioetanol en la mezcla y aportar de esta forma recomendaciones o sugerencias como producto de la investigación.

Esta investigación hace parte de un proyecto interno de la vicerectoría de investigación y extensión (VIE-UIS). Evaluación de la velocidad de corrosión de materiales para la fabricación para partes de vehículos en contacto con mezclas de gasolina y etanol (5% al 20%) (Código 5436).

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar el comportamiento a la corrosión del duraluminio en mezclas de gasolina-bioetanol del 5 al 20% por medio de gravimetría y técnicas electroquímicas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Calcular la velocidad de corrosión del duraluminio expuesto a un medio de gasolina y bioetanol en concentraciones del 5 al 20 % por medio de EIE (espectroscopía de impedancia electroquímica), Tafel y por el método de pérdida de masa.
- Identificar la morfología de la corrosión que presenta el duraluminio al estar expuesto a la mezcla gasolina y bioetanol.
- Determinar un modelo de corrosión del sistema metal-mezcla gasolina y bioetanol, por medio de circuitos equivalentes de EIE.

2. ESTADO DEL ARTE

Se han hecho anteriormente estudios de investigación acerca de la utilización del etanol como combustible.

En la década de los 80, la principal motivación para la producción de etanol fue su uso como combustible alternativo para la automoción, y así disminuir la dependencia de las importaciones de crudo y minimizar el impacto que las fluctuaciones del mercado ocasionan en los precios.

En 1982, Cortes y Lozano determinaron la influencia corrosiva del etanol, metanol y el agua como componentes significativos en la mezclas combustibles sobre los metales comúnmente utilizados en la fabricación de las diversas partes que componen el sistema de distribución de combustibles en los autos (depósito, conductos, bomba de combustible y carburador). Para analizar los procesos de corrosión de los metales en contacto con las mezclas de diferente composición de alcohol, utilizaron el método gravimétrico de pérdida de masa y la técnica electroquímica potencioestática. Los resultados indicaron que las pruebas de corrosión por pérdida de masa presentaban la misma tendencia que las pruebas electroquímicas y en donde la influencia del etanol, metanol y la temperatura siempre ejercieron un papel acelerador de la velocidad de corrosión. [3]

En 2003, J.P.Souza, O.R.Mattos, L.Sathler y H.Takenouti, realizaron estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica sobre un acero al carbono en etanol como combustible en un automóvil con y sin inhibidor utilizando una celda de dos y tres electrodos. Los resultados indicaron que se obtenían mejores diagramas de impedancia con la celda de tres electrodos, para disminuir la caída óhmica producto de un medio electrolítico de alta resistencia como es el etanol. [4]

En 2004, M.B. Valcarce, M. Vázquez y S.R. de Sánchez en su investigación sobre la determinación de la velocidad de corrosión de latón al aluminio en agua potable,

especifican que los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos con Pt como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (ECS) como referencia. Observaron que la corriente de corrosión disminuye con el tiempo, lo cual se atribuye a la formación de una película porosa. Los resultados de impedancia electroquímica muestran que a medida que los poros se cierran, la película se torna más compacta y por lo tanto más protectora. [5]

En 2007, X.Nie, X li, y D.Northwood, presentaron un estudio sobre el comportamiento a la corrosión de materiales metálicos por combustibles alternativos etanol-gasolina. Los materiales ensayados para determinar su comportamiento corrosivo fueron aleaciones de aluminio (A 319, AA 6061), el acero inoxidable AISI 304 y una fundición gris, para ello se utilizó principalmente la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica cíclica, y también se realizaron anodizados para producir capas de oxido en las aleaciones A 319 y AA 6061, la corrosión y las propiedades de estos recubrimientos también fueron evaluados. Los resultados mostraron que el acero inoxidable AISI 304, AA 6061 y los materiales del recubrimiento son compatibles con los combustibles alternativos, al proporcionar una protección eficaz ante la corrosión de estos combustibles. La resistencia a la corrosión de la aleación AA 6061 fue mayor que la aleación A 319, aunque ambas aleaciones mostraron una cinética de corrosión similar, una razón a este comportamiento a la corrosión de estas aleaciones de aluminio se atribuye a sus microestructuras, en donde la A 319 presenta grandes partículas de Si las cuales facilitaron la reacción catódica en la superficie, además de proporcionar sitios de pilas galvánicas. [6]

En 2008, el banco de desarrollo de Brasil y su centro de gestión de estudios estratégicos, sobre Bioetanol de caña de azúcar, energía para el desarrollo sostenible, publicado el 11 de noviembre del 2008, Presenta un informe detallado de todo lo referente con etanol. (Obtención, usos, producción y su utilización en la industria automotriz. [7]

En 2008, A. Albístur Goñi, C. Berlanga Labari, J. Fernández Carrasquilla, realizaron un estudio sobre la corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de bioetanol y gasolina. Utilizando la técnica de velocidad de deformación lenta y cuando el medio corrosivo consiste en diferentes mezclas de bioetanol-gasolina. Asimismo se realiza un análisis fractográfico de las muestras sometidas a ensayo para comprobar los micromecanismos de fractura. Por otro lado, se utilizan técnicas electroquímicas de corriente continua (curvas de polarización potenciodinámica cíclica) no solo para analizar el comportamiento corrosivo del bioetanol y sus mezclas con gasolina, sino también para comprobar qué componentes del bioetanol son los más significativos en relación con los efectos negativos sobre las propiedades del acero. Los resultados demostraron una, disminución del alargamiento y del tiempo hasta la fractura respecto a los valores obtenidos en ambiente inerte y un efecto muy significativo del contenido en ácido acético sobre la velocidad de corrosión. [8]

En 2009, H. Jafari, y M.H. Idris, realizaron un estudio del efecto del etanol como aditivo de la gasolina para combustible de vehículos utilizando diversos materiales entre ellos aleaciones de aluminio y aceros inoxidables inmersos en mezclas de etanol-gasolina a diferentes concentraciones de etanol, aplicando principalmente la técnica electroquímica de EIE, la técnica gravimétrica de pérdida de masa y análisis a las superficies por medio de microscopía de electrónica de barrido (MEB) después de 144 días de inmersión en la solución ensayada. Los resultados de los ensayos y análisis en conjunto, mostraron que al aumentar el porcentaje de etanol en las mezclas aumentaba la corrosión en los materiales expuestos a ellas. Sin embargo las aleaciones de aluminio presentaron menor corrosión en comparación con los demás materiales. Los autores también indicaron como principales productos de corrosión, cloruros y sulfuros, siendo necesario el control de estos dos elementos en el sistema de suministro de combustible en caso de utilizar etanol como aditivo para el combustible en un futuro. [9]

En 2009, Sorgo Matthias y Ladwein Thomas, realizaron una investigación del comportamiento de la corrosión por picadura de aceros inoxidable en combustibles que contienen etanol, utilizando como técnica electroquímica EIE, reduciendo al máximo la distancia entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia para evitar errores significativos en los resultados. Los resultados de las pruebas electroquímicas se compararon con las pruebas de inmersión obteniendo un comportamiento corrosivo similar del material en este medio. [10]

Como se ha podido observar, ha habido un significativo número de trabajos realizados por un grupo de investigadores que han estudiado los efectos del etanol, exponiendo un importante número de materiales bajo condiciones muy parecidas aplicando la misma metodología de investigación, el uso de las técnicas electroquímicas y gravimétrica, proporcionan un conocimiento básico sobre el mecanismo o comportamiento corrosivo de los materiales. Esta recopilación de estudios se han tomado como base para análisis del presente trabajo.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. GENERALIDADES

Las aleaciones de aluminio-zinc-magnesio (Al-Zn-Mg) pertenecen a la serie 7000 (en la notación de la Aluminum Association), Se utilizan como elementos estructurales y blindajes en vehículos militares y también en diversos componentes de la industria del transporte.

La descomposición controlada de una solución sólida sobresaturada (SSSS) de esta aleación da lugar a la formación de diversas fases. La secuencia de precipitación más ampliamente aceptada en las aleaciones Al-Zn-Mg comprende las siguientes etapas:

ssss => zona GP => precipitado intermedio => precipitado final

Las zonas GP (zonas de Guinier-Preston) constituyen el primer paso en el proceso de precipitación. Se forman por la segregación de átomos de zinc y magnesio en algunos lugares de la red. Son aglomerados (clusters) de átomos ricos en solutos de forma esférica o elíptica que ocupan una anchura de unos dos o tres planos atómicos, con un diámetro que puede llegar hasta unos 50 Å. La morfología exacta de las zonas depende del sistema aleante en cuestión. Si los radios atómicos del disolvente y del soluto son parecidos se forman zonas esféricas, mientras que si existen grandes diferencias entre los radios, aparecen zonas laminares. Al aumentar el tiempo de envejecimiento, las zonas de Guinier-Preston van siendo reemplazadas por placas de unos 50 Å de espesor y 200 Å de diámetro. Se trata de la fase intermedia η' de composición química $MgZn_2$ y estructura hexagonal, que es parcialmente coherente con la matriz. [11]

El duraluminio es una aleación que presenta una elevada resistencia mecánica a temperatura ambiente, es muy utilizada en la industria de la automoción por su alta resistencia a la fractura. Por esta razón se emplea generalmente en la construcción de pistones, puesto que ofrecen óptima resistencia mecánica y coeficiente de dilatación bajo, junto con un elevado coeficiente de conductividad térmica, baja resistencia a la corrosión. [12]

3.2. PISTONES DE DURALUMINIO

Figura 1. Cabeza de pistón



Fuente: Donspeed. Motorsport

El pistón (ver figura 1), es un cilindro abierto por su base inferior, cerrado en la superior y sujeto a la biela en su parte intermedia. El movimiento del pistón es hacia arriba y abajo en el interior del cilindro, comprime la mezcla, mediante la reducción del volumen del cilindro, transmite la presión de combustión al cigüeñal a través de la biela, fuerza la salida de los gases resultantes de la combustión en la carrera de escape y produce un vacío en el cilindro que “aspira” la mezcla en la carrera de aspiración.

Los pistones de los motores actuales usan como elemento principal el aluminio, por ser un metal con amplias cualidades, como baja densidad, el cual lo hace un material ligero.

En la fabricación de los pistones, al aluminio se le agregan otros elementos como el Cu, Si, Mg, o Zn para obtener formulas adecuadas que proporcionan las características particulares necesarias según el tipo y aplicación del motor, además de su gran conductividad térmica. [13]

3.3. CORROSIÓN DE ALEACIONES DE ALUMINIO

El aluminio es un material que presenta una buena resistencia a la corrosión en la atmosfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. Es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire. La capa pasiva originada por exposición al aire, tiene un espesor entre 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes, si se daña la capa pasiva vuelve a regenerarse rápidamente. [14]

El comportamiento frente a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales, a excepción del magnesio tiende a ser catódicas con relación al aluminio. En general el metal de alta pureza es mucho más resistente a la corrosión que el metal de pureza comercial, que a su vez es más resistente que las aleaciones de aluminio. [15]

3.3.1. Corrosión localizada

El aluminio tiende a atacarse localmente en medios que contienen cloruros (Cl^-), en particular en resquicios (crevice corrosion) y en áreas de estancamiento, en las que desaparece la pasividad por la formación de pilas de aireación diferencial. Las pequeñas cantidades (trazas) de Cu^+ (en tan pequeña cantidad como 0,1 ppm) o de Fe^{3+} (por ser de menor tamaño que el Fe^{2+}) en el agua, también son eficaces para alterar la pasividad, debido a la formación de pilas galvánicas entre el

aluminio y el cobre o hierro depositados (por reacciones de desplazamiento) que estimulan la disolución del aluminio en áreas locales. [15]

El aluminio se corroe con mayor rapidez en medios ácidos o en álcalis que en medio neutro. La velocidad de corrosión en medios ácidos depende de la naturaleza del ion.

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque, como se ha dicho, la resistencia a la corrosión suele ser algo menor. Factores tales como relación superficie / volumen, acabado superficial, cantidad y propiedades de los aleantes y defectos superficiales modifican la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio. La composición, volumen localización y potencial de los microconstituyentes tienen, también, una influencia directa en la cantidad forma y distribución del ataque por corrosión [15]

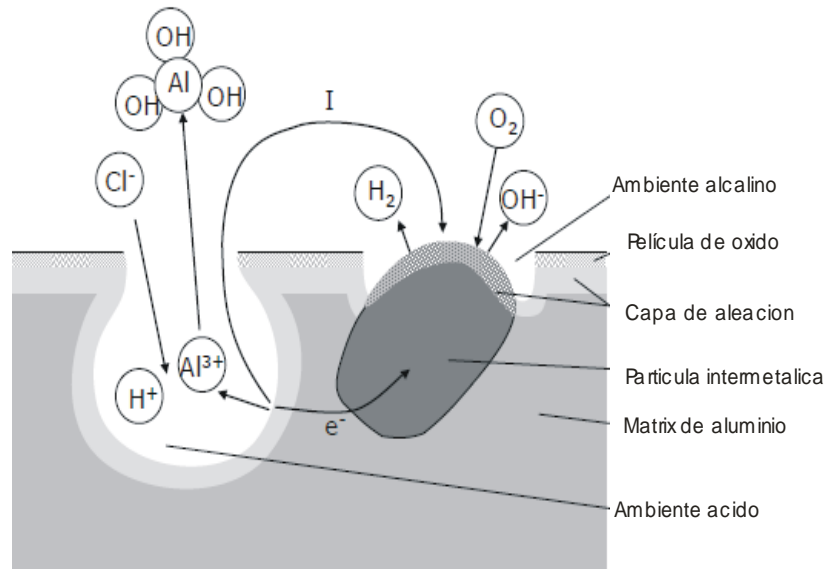
3.3.2. Corrosión por picadura

Las aleaciones de aluminio tienen distinta susceptibilidad a la corrosión por picadura en función de su composición. Algunas sufren solo temporalmente este tipo de corrosión hasta que las fases catódicas alcanzan la superficie de corrosión o esta queda recubierta por el hidróxido de aluminio. Las aleaciones más susceptibles a la corrosión son las de la familia 2XXX debido a la presencia de cobre, y la formación de un compuesto catódico CuAl_2 . [15]

La corrosión por picadura representa la forma más común de corrosión del aluminio, particularmente en soluciones que contiene cloruros (ver figura 2). Bajo estas condiciones la capa pasiva no es completamente protectora. Las picaduras son consecuencia de una acción localizada en presencia de un electrolito, frecuentemente en condiciones neutras, cuando la capa pasiva es estable, se ha

propuesto que la capa de óxido se repasiva continuamente. La presencia de iones agresivos dificulta la repasivación. [16]

Figura 2. Corrosión por picadura en aleaciones de aluminio



Fuente: Davis, J. R. et. al, editor, Metals Handbook. [17]

3.3.3. Corrosión intergranular

En las aleaciones de aluminio también se produce la corrosión intergranular por precipitación o formación en la frontera de grano de fases más anódicas o catódicas que la matriz. Así puede producirse una corrosión selectiva en el borde de grano o bien en zonas adyacentes, mientras que el resto de la matriz permanece inalterado. [15]

En la corrosión intergranular, el límite de grano del metal corroído se vuelve anódico. El material entre el límite de grano no es afectado y se vuelve catódico. Los productos de corrosión y ocasionalmente el rompimiento son producidos sobre la superficie de los materiales corroídos intergranularmente. La corrosión

intergranular no ocurre sola, si no que ocurre en conjunción ya sea con corrosión por picadura o corrosión por exfoliación.

La corrosión intergranular penetra más rápidamente que la corrosión por picadura pero alcanza un límite de profundidad debido al transporte de oxígeno limitado y especies oxidantes por la estrecha trayectoria de corrosión. [16]

3.4. BIOETANOL

El bioetanol Es un alcohol etílico obtenido a partir de la fermentación de los azúcares que se encuentran en los productos vegetales, tales como cereales, remolacha, caña de azúcar o biomasa. Estos azúcares están combinados en forma de sacarosa, almidón, y celulosa. El bioetanol es altamente inflamable, incoloro y volátil, de olor agradable, baja toxicidad y presenta características de alto octano, pero bajo cetano. (Ver anexo E)

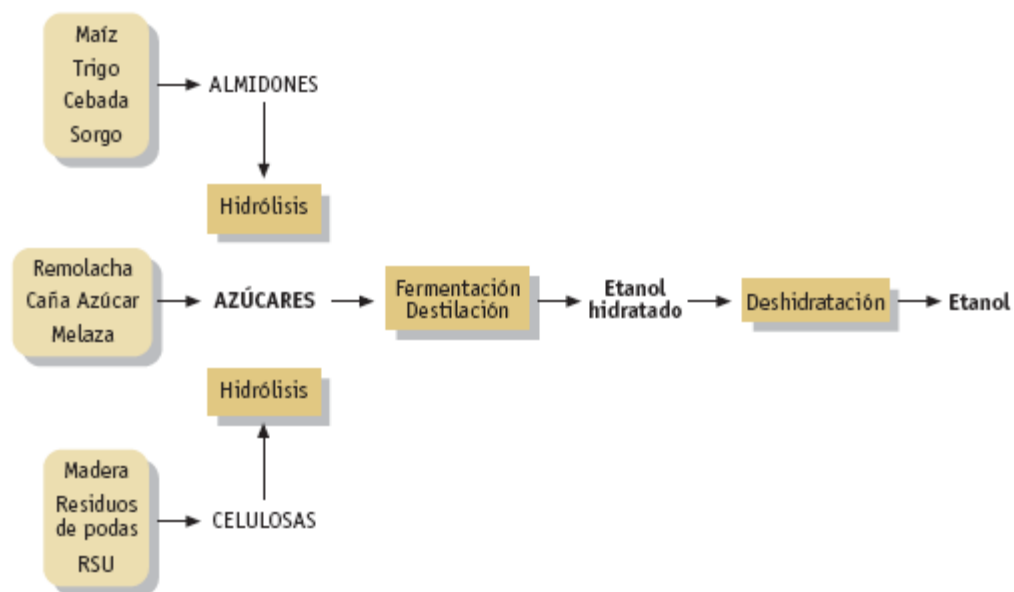
En la figura 3, se puede ver de forma esquemática, el proceso completo de obtención del bioetanol, a partir de las materias primas que se utilizan para su producción y muestra las siguientes fases en el proceso: [18]

- **Dilución:** Es la adición del agua para ajustar la cantidad de azúcar en la mezcla o (en última instancia) la cantidad de alcohol en el producto. Es necesaria porque la levadura, usada más adelante en el proceso de fermentación, puede morir debido a una concentración demasiado grande del alcohol.
- **Conversión:** La conversión es el proceso de convertir el almidón/celulosa en azúcares fermentables. Puede ser lograda por el uso de la malta, extractos de enzimas contenidas en la malta, o por el tratamiento del almidón (o de la celulosa) con el ácido en un proceso de hidrólisis ácida.

• **Fermentación:** La fermentación alcohólica es un proceso anaeróbico realizado por las levaduras, básicamente. De la fermentación alcohólica se obtienen un gran número de productos, entre ellos el alcohol.

• **Destilación o Deshidratación:** La destilación es la operación de separar, mediante calor, los diferentes componentes líquidos de una mezcla (etanol/agua). Una forma de destilación, conocida desde la antigüedad, es la obtención de alcohol aplicando calor a una mezcla fermentada. [18]

Figura 3. Proceso de obtención de bioetanol



Fuente: <http://www.petromiralles.com/es/productesbio/bioetanolproces.html>

3.4.1. Bioetanol como combustible

El etanol puede utilizarse como único combustible, realizando modificaciones a los motores, o en mezclas con la gasolina desde un 10 % hasta mezclas mucho más altas como el E-85 (15 % de gasolina y 85 % de etanol), que puede utilizarse en los vehículos denominados FFV (Flexible Fuel Vehicle), equipados con un

sensor de combustible que detecta la proporción etanol/gasolina, adaptando los sistemas de inyección e ignición a las características de la mezcla. Estos vehículos están disponibles en países como Estados Unidos, Brasil o Suecia. La utilización de etanol modifica la mezcla de aire y combustible tratando de mantener la potencia y el consumo del automóvil en un valor óptimo. [19]

Las mezclas con bioetanol han despertado gran interés ya no sólo por su carácter renovable si no que, al ser un combustible oxigenado, causa la reducción de emisiones. Desafortunadamente, el etanol contiene menor energía por litro que las gasolinas, con lo que su rendimiento es menor, pudiendo llegar hasta un 30% menos, principalmente en los modelos antiguos. Cuando se utiliza el E85, posee alta volatilidad y bajo punto de inflamación, baja lubricidad. [20]

El etanol tiene un octanaje mucho mayor que la gasolina alrededor de 110 lo que hace que no se quemara de forma tan eficiente en los motores convencionales. Por otra parte el uso de combustibles con alta proporción de etanol, produce corrosión en el metal y en las piezas de goma que se encuentran en contacto. [20]

La influencia de las impurezas comunes en el etanol puro como combustible y en mezclas con gasolina, han generado muchos estudios que se han centrado en el impacto de estos efectos en los componentes del sistema del combustible como carburadores y sistemas de inyección. Los ácidos orgánicos son unas de las impurezas identificadas en los combustibles etanolicos. El ácido acético es una impureza común y un subproducto de la combustión del etanol. La presencia de ácido acético en el etanol tiende a aumentar la corrosión de materiales como el aluminio y sus aleaciones.

En Colombia el programa para etanol como combustible comenzó en el 2002, año en que el gobierno aprobó una ley que obligaba al enriquecimiento en oxígeno de la gasolina. Esto se hizo inicialmente para reducir las emisiones de monóxido

de carbono de los coches. Regulaciones más recientes eximieron al etanol elaborado a partir de biomasa de algunos impuestos que gravan la gasolina, haciendo así más barato el etanol que la gasolina. Esta tendencia se vio reforzada cuando los precios del petróleo subieron a principios de 2004, y con el interés en combustibles renovables (al menos para los coches). [21]

Al principio todo el interés en la producción del etanol vino de la industria de azúcar existente, ya que es relativamente fácil añadir un módulo para desarrollar etanol al final de una fábrica de azúcar, y las necesidades energéticas son similares a las que se necesitarían para producir el azúcar. El gobierno alienta a convertir gradualmente las fuentes de combustible de los coches a una mezcla del 10 por ciento de etanol y de 90 por ciento de gasolina. De esta forma, las plantas del etanol están siendo incentivadas por tratos fiscales. Ha habido interés en plantas de etanol de yuca (mandioca) y de nuevas plantaciones de la caña de azúcar, pero aún no se ha conseguido producir carbohidratos a bajo precio.

La primera planta de etanol para uso como combustible en Colombia comenzó a producir en octubre de 2005, con la salida de 300.000 litros al día en Cauca. Hasta marzo de 2006 cinco plantas, todas en el valle del Río Cauca (departamentos de Valle, Cauca y Risaralda), están operativas, con una capacidad combinada de 1.050.000 litros por día, o de 357 millones de litros por año. En el Valle del Cauca el azúcar se cosecha durante todo el año, y las destilerías nuevas tienen una disponibilidad muy alta. La inversión total en estas plantas es de 100 millones de USD. Eventualmente, Colombia espera tener una capacidad de 2.500.000 litros por día, que es la cantidad necesaria para agregar el 10% de etanol a la gasolina. El etanol producido se utiliza actualmente en las principales ciudades cerca del Valle del Cauca, tales como Cali y Pereira, como también en la capital, Bogotá; no hay suficiente producción para el resto del país. [21] [22]

3.4.2. Corrosión de materiales por mezclas de gasolina- bioetanol

Muchos son los materiales que se han visto afectados por las altas concentraciones de etanol en mezclas con gasolina, tal es el caso del aluminio, plásticos, elastómeros, cobre que se utilizan normalmente en sistemas vehiculares debido a su alta incompatibilidad de estos con el etanol. (Ver figura 4).

Los materiales metálicos en contacto con estas mezclas tienden a corroerse de diversas formas, corrosión por picaduras, corrosión intergranular, etc., mientras que los polímeros tienden a presentar un hinchamiento. Esto se presenta por que el etanol se diluye con el agua y se extiende junto con esta siendo imposible su separación y recuperación.

Figura 4. Daño en el pistón de aluminio debido a taponamiento del filtro

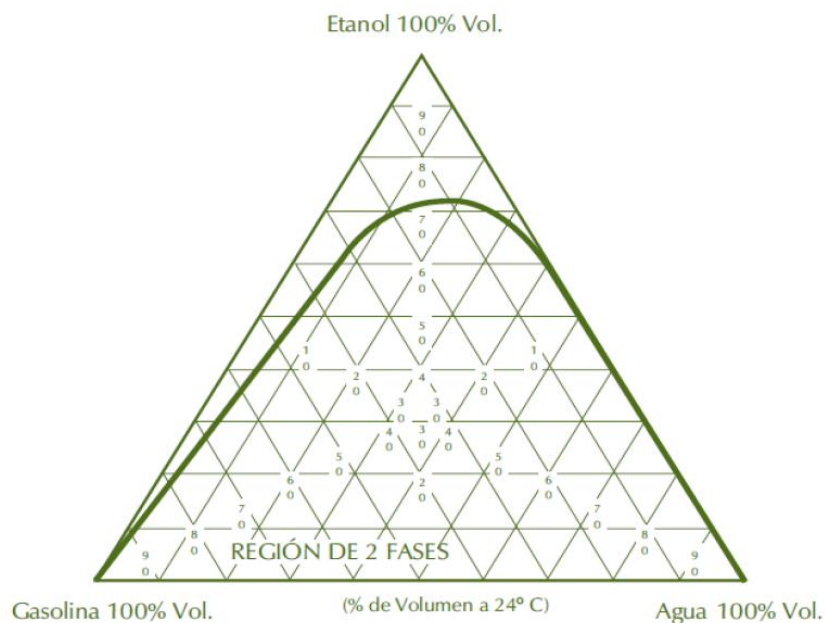


Fuente: Pereira B., Henrique [23]

Las mezclas de etanol y gasolina, tienen un límite de solubilidad en presencia del agua (Ver figura 5). Esta solubilidad está influenciada, entre otros, por el contenido de etanol, la temperatura y el contenido de hidrocarburos aromáticos de la gasolina. Una mezcla gasolina/alcohol típica puede mantener aproximadamente un 0,5 % v/v de agua en suspensión a 15,56 °C (60 °F), aunque esta cifra varía en dependencia de la relación C/H. Mayores contenidos de agua conducen a la estratificación de la mezcla, es decir, a la separación de las fases. En

investigaciones realizadas anteriormente, se determinó que las mezclas con alcohol habrían presentado separación de fases cuando el contenido de agua es mayor a 1,35 %v/v, esto ocasiona una reducción en el rendimiento del motor. [24]. El etanol puede actuar como un disolvente que facilita la incorporación de agua a las mezclas etanol - gasolina. Esta agua normalmente se almacena en pequeñas cavidades de los sistemas con hidrocarburos, tales como cañerías, depósitos o sistemas de almacenamiento. Esta agua a menudo contiene impurezas que normalmente no ocasionan problemas debido a que no se mezcla con los combustibles y se pueden drenar periódicamente. La mezcla de gasolina con etanol puede arrastrar esta agua e incorporarla al combustible. [25] [26]

Figura 5. Solubilidad de agua en mezclas gasolina-etanol



Fuente: banco de desarrollo de Brasil y centro de gestión e estudios estratégicos [7]

3.5. TÉCNICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN

Las técnicas empleadas para el estudio de la corrosión en los diferentes metales expuestos a muy variados medios de ataque suelen ser: métodos gravimétricos y métodos electroquímicos.

3.5.1. Método gravimétrico o de diferencia de masa

Este método se basa en las medidas de masa y área, se utiliza cuando se trata de metales o aleaciones que no son susceptibles de ser atacados de un modo especial y forman productos de corrosión fáciles de separar (adecuada para tipos de corrosión uniforme). Consiste en exponer la pieza en un ambiente de prueba por cierto periodo de tiempo y después evaluar la cantidad de material que se pierde por efecto de la corrosión. El tiempo que se expone la pieza, la pérdida de masa, el área de la pieza, y la densidad del material, son los parámetros que se consideran para utilizar esta técnica y obtener la cantidad de corrosión con la que es afectada una aleación. La forma de expresar la cantidad de corrosión que adquiere un elemento en un cierto periodo de tiempo, se expresa con las unidades **mpy (mils pear year) o en mm/y (millimeters per year)** que expresan la cantidad de corrosión que penetra al material [27], según la norma ASTM G31.

Para obtener estas unidades bajo el esquema de una prueba de corrosión por pérdida de masa se utiliza la siguiente ecuación.

$$\text{mpy} = \frac{WL * 22273}{A * T * D}$$

WL= Peso que pierde el material en gramos (g).

D= Densidad del material, en gramos sobre centímetros cúbicos (g/cm³).

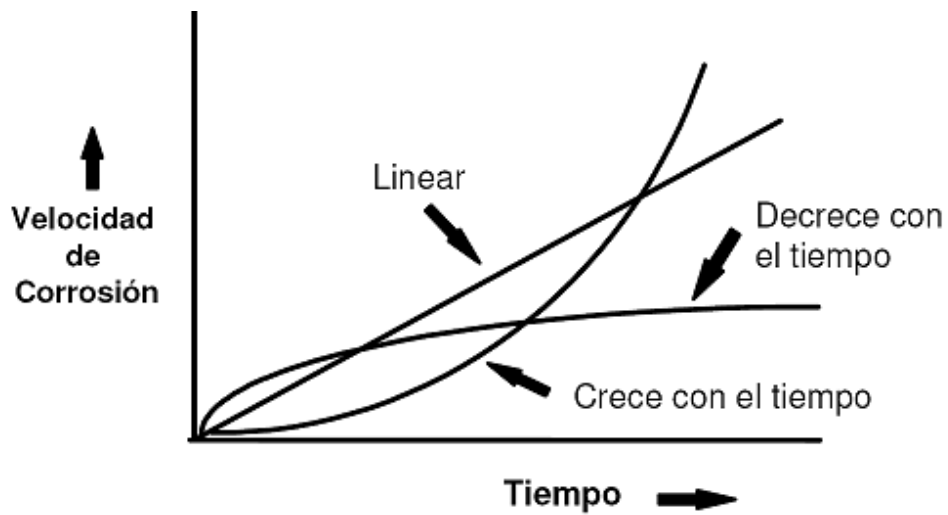
A= Área del material, en pulgadas cuadradas (in²).

T= Tiempo que se expone el material al ambiente corrosivo, en días.

Sus principales ventajas son su sencillez y la posibilidad de poder obtener una medida cuantitativa. [27]

Dependiendo del material y ambiente específicos, la velocidad de corrosión puede ser, lineal, decreciente con el tiempo ó creciente con el tiempo.

Figura 6. Velocidad de corrosión Vs Tiempo



Fuente: <http://dspace.esPOCH.edu.ec/bitstream/123456789/43/1/15T00407.PDF>

Cuando la velocidad de corrosión es lineal o decrece con el tiempo (Ver figura 6), es posible hacer proyecciones del daño por corrosión. Sin embargo la velocidad de corrosión se incrementa con el tiempo (de manera exponencial) su predicción a largo tiempo es mucho más difícil.

3.5.2. Técnicas electroquímicas para la evaluación de velocidades de corrosión

3.5.2.1. Extrapolación de Tafel: Este método consiste en aplicar un barrido de potencial en el intervalo de potencial de -250 a +250 mV con respecto al potencial de E_{corr} . Este método está basado en la relación que existe entre la corriente y el sobrepotencial cuando el valor absoluto de este último toma un valor igual o mayores a 80 mV, considerando que el sobre potencial se define como la diferencia entre el potencial aplicado y el potencial de corrosión (E_{corr}).

Esta técnica da una estimación de la corriente de corrosión asociada con las reacciones electroquímicas, aunque esta es similarmente afectada por la alta resistencia óhmica. [28]

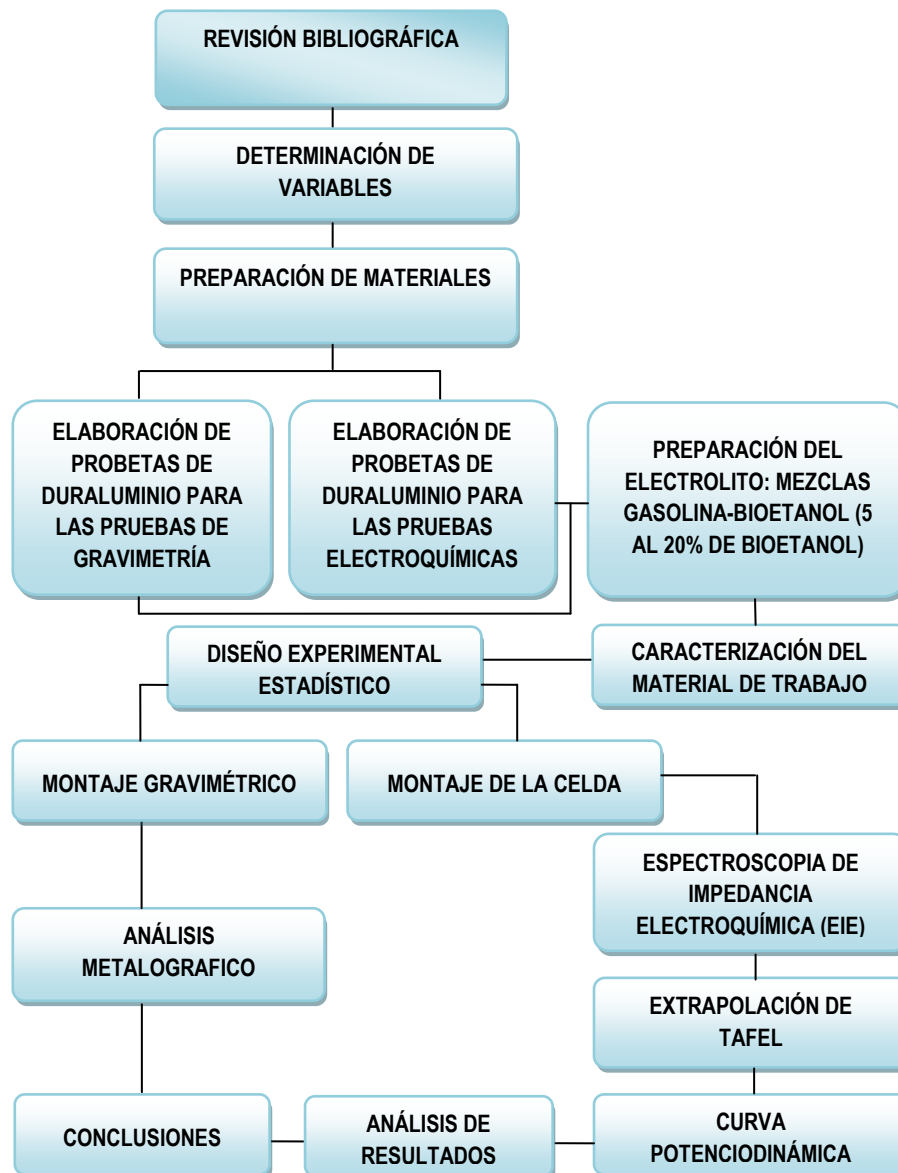
3.5.2.2. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE): Es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de señal de corriente alterna (CA) con una determinada amplitud cercana al E_{corr} para después determinar la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIE, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante la simulación de circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencia (R), capacitancias (C), Inductancias (L), etc, combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. [29]

3.5.2.3 Curva de polarización Potenciodinámica: Se realizó con base en la norma ASTM G59-97, con esta técnica se obtiene información de la influencia que ejerce la solución o electrolito utilizado sobre la pasividad de la aleación expuesta (capacidad de los metales para formar capas de óxidos en su superficie). Para que la capa sea efectiva, se necesita que sea densa y no porosa, de tal manera que la superficie del metal no quede expuesta a la solución. Mediante la formación de dicha capa, el metal puede resistir a la corrosión a potenciales a los que, según la termodinámica, se corroería de manera acelerada. La curva de polarización potenciodinámica fue obtenida polarizando desde -250 mV hasta 2500 mV con respecto al Potencial libre de corrosión (E_{corr}) y a una velocidad de barrido de 100 mV/min.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo se realizó llevando a cabo la siguiente metodología la cual es mostrada a continuación en la figura 7, describiendo cada una de las etapas desarrolladas:

Figura 7. Diagrama de flujo de la metodología experimental



Fuente: Los Autores

En este proyecto se analizó el comportamiento frente a la corrosión del duraluminio al estar expuesto a mezclas de bioetanol-gasolina en diferentes concentraciones (5 al 20%), teniendo en cuenta el tiempo de exposición del material en las diferentes mezclas (0, 7, 14, 21 y 28 días).

4.1. RECOPIACIÓN BIBLIOGRÁFICA

La recopilación bibliográfica se llevó a cabo durante toda la investigación en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander, específicamente en la base de datos, donde se encontró gran información acerca de las técnicas electroquímicas y gravimétricas: generalidades de las técnicas EIE, Tafel y fenómenos de corrosión presentes en las aleaciones de aluminio; las ventajas y desventajas de los biocombustible, los efectos corrosivos de las mezclas bioetanol-gasolina en diferentes materiales, en especial, el material en estudio. Adicionalmente, se consultaron normas ASTM, de las cuales se extrajo información valiosa para el avance de este proyecto de investigación en lo relacionado al desarrollo experimental.

4.2. VARIABLES DEL SISTEMA

Existen diferentes variables que pueden influir en la corrosión del duraluminio, teniendo en cuenta las condiciones de trabajo fue expuesto en mezclas de gasolina del 5 al 20% de bioetanol a diferentes tiempos y se determinó su comportamiento en cuanto a corrosión mediante cupones de inmersión, EIE, curvas Tafel y la curva potenciodinámica. Las variables utilizadas durante el desarrollo de esta investigación fueron los siguientes:

Tabla 1. Variables para el desarrollo del experimento

Temperatura	constante
Concentración de bioetanol	variable
Tiempo de exposición	variable
Material	constante

Fuente: Los autores

4.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES PARA ENSAYOS DE GRAVIMETRÍA Y ELECTROQUÍMICA (ASTM G1)

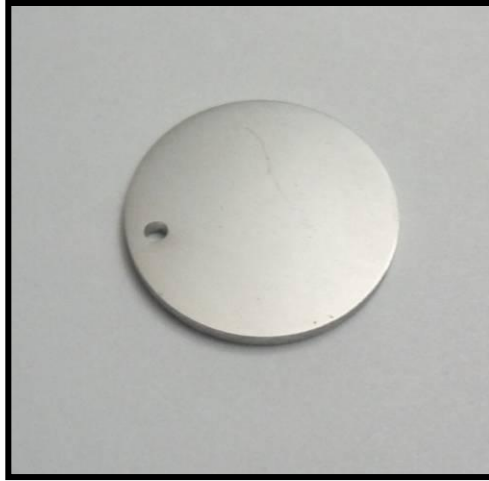
En cada una de las etapas experimentales, se ejecutó un reconocimiento, calibración y adiestramiento en el uso de los equipos y realización de las diferentes mediciones, para asegurar la confiabilidad, exactitud, reproducibilidad y eficacia de los datos obtenidos en los ensayos. La preparación de los electrodos de trabajo, así como la cantidad de solución corrosiva fueron similares para las pruebas electroquímicas y las de pérdida de masa.

4.3.1. Electrodo de Trabajo:

Se utilizaron cuarenta y cinco probetas (Ver fotografía 1), cuyas dimensiones y área fueron las siguientes:

- 19,98 mm de diámetro
- 1,98 mm de espesor
- 3,135 cm² de área

Fotografía 1. Electrodo de trabajo



Fuente: Los autores

4.3.1.1. Preparación de los electrodos de trabajo

La preparación de los electrodos de trabajo se realizó teniendo en cuenta el procedimiento descrito en la Norma ASTM E3-01.

- **Corte de las probetas:** Las piezas fueron cortadas de una barra de duraluminio adquirida comercialmente. Se le realizaron cortes a la barra con tamaños aproximados de 20 mm de diámetro y espesor de 2 mm a baja velocidad para evitar posibles cambios en la microestructura del material.
- **Desbaste:** El desbaste de las muestras se realizó con lijas de carburo de silicio grado 80, 120, 320, 400, 600 y paños (abrasivo alúmina con un tamaño de partícula de 3 y 0,05 micras). Posteriormente, las probetas se lavaron y se enjuagaron, primero con agua destilada y después se llevaron a un vaso de precipitado con acetona y se colocaron en un baño ultrasónico por un tiempo de 10 min; luego se llevaron a la mufla donde se

secaron a una $T=110^{\circ}\text{C}$ durante 40 min, y después se colocaron en un desecador.

- **Ataque químico:** La solución utilizada para la revelación de la microestructura del duraluminio fue el reactivo ácido fluorhídrico (1 ml HF y 200 ml de H_2O). El ataque químico anterior se realizó sumergiendo la probeta durante 5 segundos, después se dejó secar en un desecador por un día, dejándola lista para su posterior análisis.
- **Microscopía Óptica:** La observación de las superficies de las probetas sin ataque y con ataque químico se realizó en el microscopio Olympus BX 51, en las instalaciones de la sede de la Universidad Industrial de Santander – Guatiguara en los laboratorios del Grupo de investigación en corrosión (GIC).

4.3.1.2. Diseño experimental estadístico

Para evaluar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas y la variable dependiente (velocidad de corrosión) se elaboró un diseño experimental de 2^4 para los ensayos de corrosión, lo cual permitió con un número mínimo de ensayos obtener la máxima información posible sobre el proceso estudiado, y así poder realizar la experimentación requerida.

La Tabla 2 muestra la forma en la cual se distribuyeron las probetas para cada uno de los ensayos.

Tabla 2. Distribución de las probetas

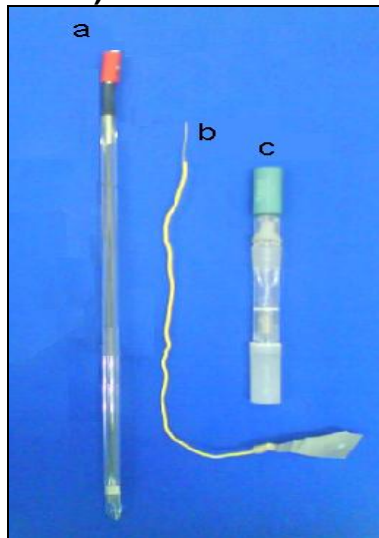
	PRUEBA	E5	E10	E15	E20	E100
Distribución de Probetas	Prueba de inmersión	4	4	4	4	4
	EIE	1	1	1	1	1
	TAFEL	4	4	4	4	4

* Las pruebas se realizaron por duplicado.

Fuente: Los autores

4.3.2. Electrodo utilizados.

Fotografía 2. a) electrodo auxiliar 1 punta de platino. b) electrodo auxiliar 2 lámina de platino. c) electrodo de referencia Ag/AgCl



Fuente: Los autores

4.3.3. Electrolito: mezcla bioetanol-gasolina (ASTM D 4806-09)

La mezcla bioetanol-gasolina se preparó basándose en la norma ASTM D4806-09, se utilizaron 900 ml de mezcla en cada prueba, introducida en vasos de precipitado de 1000 ml, teniendo en cuenta las respectivas concentraciones de bioetanol (5%,10%,15% y 20%).

4.4. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

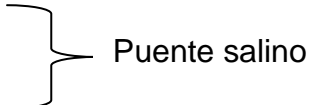
El análisis de composición se realizó por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos-X de energía dispersa (FRX), del centro de desarrollo productivo (C.D.P) de joyería para determinar su composición química. (Ver anexo I).

4.5. CARACTERIZACIÓN DEL ELECTROLITO (GASOLINA-BIOETANOL)

Las características de la gasolina regular de distribución nacional y el Bioetanol fueron suministradas por la empresa TERPEL. (Anexo H).

4.6. EQUIPOS Y MATERIALES UTILIZADOS EN LAS PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

En el desarrollo de las pruebas que determinaron la resistencia a la corrosión del duraluminio en las diferentes mezclas de bioetanol-gasolina, se emplearon:

- Cloruro de Potasio (KCl)
 - Solución Agar-Agar (para la realización del lugin)
 - Acetona (limpieza de probetas)
- 
- Puente salino

Los equipos empleados con mayor frecuencia, en esta investigación están propuestos en la Tabla 3.

Tabla 3. Materiales y equipos utilizados

EQUIPO	USO	EQUIPO	USO
<p>Potenciostato/Galvanostato ACM GILL</p> 	<p>Medición de Pruebas Electroquímicas</p>	<p>Balanza analítica</p> 	<p>Registrar la masa de materiales</p>
<p>Baño Ultrasónico</p> 	<p>Limpieza de Probetas</p>	<p>Cabina extractora de Gases</p> 	<p>Extracción de gases a la atmosfera exterior</p>
<p>Plancha de Calentamiento</p> 	<p>Preparación de lugin (agar-agar y KCl)</p>	<p>Estufa-Horno</p> 	<p>Secado de probetas para posterior análisis</p>
<p>Microscopio Olympus BX 51</p> 	<p>Observación de microestructuras</p>	<p>Mesa de desbaste</p> 	<p>Preparación metalografica del duraluminio para análisis microestructural</p>
<p>Calibrador</p> 	<p>Medición de espesores y diámetros de probetas</p>	<p>Mesa de pulir</p> 	<p>Preparación metalografica del duraluminio para análisis microestructural</p>

Fuente: Los autores

4.7. DESCRIPCIÓN DEL MONTAJE PARA LOS ENSAYOS

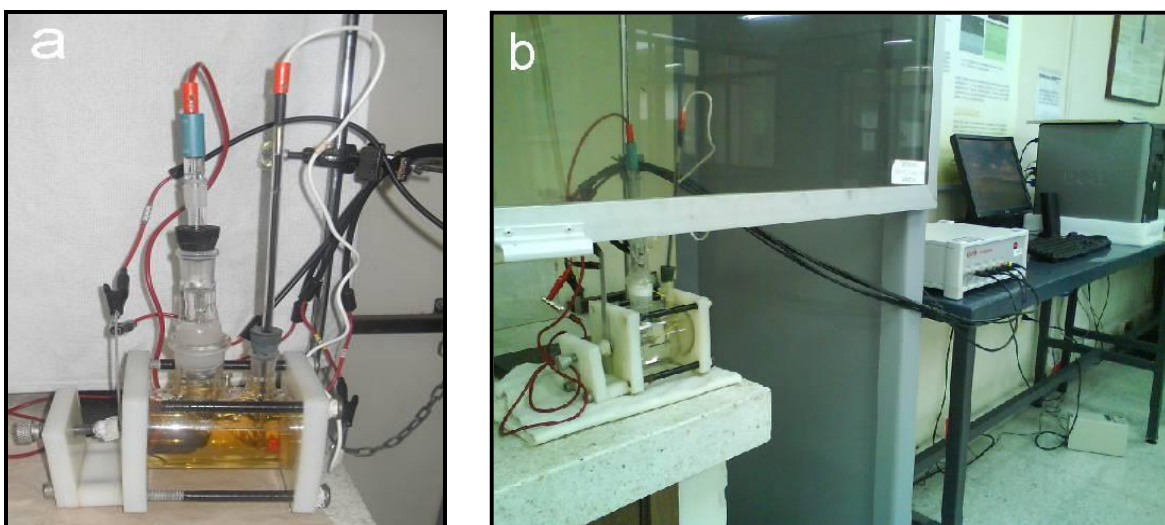
4.7.1. Montaje de los ensayos electroquímicos

Celda electrolítica

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda plana de vidrio (Fotografía 3a), utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl y dos contra-electrodos; un lámina de platino y una varilla de platino de alta pureza (99.9%). Como el platino es muy estable y reproducible se uso de contra-electrodo para mayor eficacia en los resultados, electrodo de trabajo fue el material en estudio con un área de exposición al electrolito de 1 cm^2 . La celda plana se conectó al potencióstato ACM GILL conectado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109 (Fotografía 3b).

Nota: Para evitar la acumulación de gases productos de la mezcla se utilizó una campana extractora de gases.

Fotografía 3. Montaje utilizado para los ensayos electroquímicos



Fuente: Los autores

4.7.2. Montaje del ensayo gravimétrico

El ensayo de gravimetría se realizó dejando las probetas de duraluminio en inmersión en vasos de precipitado (Fotografía 4) de 1000 ml con las mezclas de bioetanol-gasolina a diferentes concentraciones (5 al 20% de bioetanol) de acuerdo al estándar ASTM G-31-90 “Practica Estándar para Pruebas de Corrosión por Inmersión de Metales en Laboratorio” para un tiempo de 28 días, monitoreando la evaporación del electrolito, y así evitar que cambiara la concentración del medio.

Fotografía 4. Montaje gravimétrico



Fuente: Los autores

4.8. PRUEBAS REALIZADAS

4.8.1. Ensayo gravimétrico

Las pruebas gravimétricas fueron realizadas como lo indica la norma ASTM G1 para la limpieza, preparación y evaluación de la corrosión. Las probetas fueron dejadas en inmersión a un tiempo de exposición de 28 días monitoreadas cada 7 días. Las probetas utilizadas para este ensayo, después de haber estado inmersas en el electrolito (gasolina-bioetanol), fueron sometidas a un proceso de limpieza ultrasónica en un baño de acetona por un tiempo de 10 minutos, para eliminar cualquier residuo de grasa. Posteriormente fueron llevadas a una mufla por un tiempo de 40 minutos a una $T=110^{\circ}\text{C}$, y más tarde llevadas a un desecador por un

tiempo de 15 minutos, para ser pesadas en la misma balanza analítica digital que se usó para las pesadas iniciales, utilizando cuatro cifras significativas.

4.8.2. Ensayos electroquímicos

Para la realización de las pruebas electroquímicas fue necesario la utilización del software utilizado por el equipo potenciostato /galvanostato ACM GILL en el cual se llevaron a cabo las pruebas de EIE y Tafel. La simulación de circuitos de impedancia electroquímica se realizó por medio del software Zview 2.9, ambos propiedad del grupo GIC.

4.8.2.1. Medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Se realizó con base en la norma ASTM G3-99, Los ensayos de todas las probetas se realizaron en el rango de frecuencia de barrido de 30.000 Hz a 1 Hz, una amplitud de 10 mV y con un tiempo de estabilización de 300 segundos. Para asegurar la reproducibilidad del experimento todas las pruebas se hicieron por duplicado.

4.8.2.2. Extrapolación de Tafel

Esta prueba se realizó después de haber corrido los anteriores ensayos, teniendo en cuenta que el potencial aplicado para esta prueba es alto y por lo tanto, la capa formada en el electrodo como producto del tiempo de exposición de esta en el electrolito. Se realizó una polarización desde -250 mV hasta 250 mV con respecto al E_{corr} y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

4.8.2.3. Análisis de imágenes

La observación de las superficies de las probetas se realizó en el microscopio Olympus BX51, en las instalaciones de la sede de la Universidad Industrial de Santander – Guatiguara en los laboratorios del Grupo de Investigación en Corrosión GIC con el fin de determinar los cambios Superficiales que presentaron las probetas al estar expuestas en el electrolito a diferentes tiempos.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados más importantes obtenidos en el desarrollo de la investigación, de acuerdo con las actividades propuestas en la metodología.

En el anexo I, se presentaron los resultados del análisis de composición química del material (duraluminio) y en la fotografía 5, la microestructura del electrodo de trabajo sobre el cual se determinaron las velocidades de corrosión. Este análisis indicó que el material corresponde posiblemente a una aleación Al-Zn (7022)

5.1.1. Determinación de la velocidad de corrosión por pérdida de masa

Para determinar la velocidad de corrosión del material en estudio, se siguió lo planteado en la norma ASTM G1-90, calculando la pérdida de masa por unidad de área de cada una de las probetas y luego pasando estos resultados a unidad de velocidad de corrosión utilizando la siguiente ecuación enunciada en la norma. Para calcular la pérdida de masa se tuvo en cuenta la ecuación

$$W = \frac{\Delta P}{A} \left(\frac{mg}{cm^2} \right)$$

ΔP = Diferencia masa en mg

Para la determinación de la velocidad de corrosión se utilizó la siguiente ecuación

$$\text{velocidad de corrosión} = \frac{K * W}{A * T * D} \text{ (mpy)}$$

Donde:

K= $3,45 \times 10^6$ (mpy*h/cm)

W= Pérdida de masa en gramos

A= Área en cm^2

T= Tiempo de exposición en horas

D= Densidad de material en g/cm³

Los valores obtenidos para la pérdida de masa y velocidad de corrosión a diferentes tiempos para el duraluminio se muestran en tabla 4.

Tabla 4. Datos obtenidos de gravimetría

PROBETAS	TIEMPO (Días)	DIAMETRO (mm)	ESPESOR (mm)	ΔW (g)	AREA (cm ²)	mpy
E5	T ₂	19,98	1,98	0	3,135	0
E5	T ₃	19,98	1,98	0	3,135	0
E5	T ₄	19,98	1,98	0	3,135	0
E5	T ₅	19,98	1,98	0	3,135	0
E10	T ₂	19,98	1,98	0	3,135	0
E10	T ₃	19,98	1,98	0	3,135	0
E10	T ₄	19,98	1,98	0	3,135	0
E10	T ₅	19,98	1,98	1x10 ⁻⁴	3,135	0,05911
E15	T ₂	19,98	1,98	0	3,135	0
E15	T ₃	19,98	1,98	0	3,135	0
E15	T ₄	19,98	1,98	1x10 ⁻⁴	3,135	0,07882
E15	T ₅	19,98	1,98	1x10 ⁻⁴	3,135	0,05911
E20	T ₂	19,98	1,98	0	3,135	0
E20	T ₃	19,98	1,98	1x10 ⁻⁴	3,135	0,11823
E20	T ₄	19,98	1,98	1x10 ⁻⁴	3,135	0,07882
E20	T ₅	19,98	1,98	1x10 ⁻⁴	3,135	0,05911
E100	T ₂	19,98	1,98	0	3,135	0
E100	T ₃	19,98	1,98	2x10 ⁻⁴	3,135	0,23647
E100	T ₄	19,98	1,98	2x10 ⁻⁴	3,135	0,1576
E100	T ₅	19,98	1,98	2x10 ⁻⁴	3,135	0,11823

* Tiempos de exposición: T₁=0 días, T₂=7 días, T₃=14 días, T₄=21 días, T₅=28 días

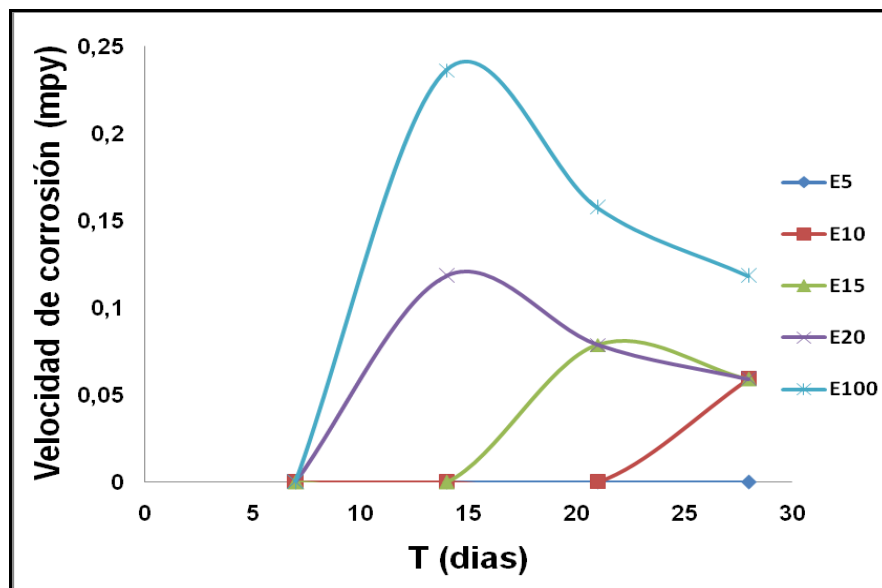
* E5: etanol 5% en la mezcla, E10: etanol 10%, E15: etanol 15%, E20: etanol 20%, E100: etanol 100%.

Fuente: Los autores

Se puede observar en la figura 8, que a mayor concentración de bioetanol existe un aumento en la pérdida de masa experimentada en la probeta inmersa al

transcurrir el tiempo, para las mezclas de gasolina-bioetanol, las velocidades de corrosión aumentan en E15 y E20 para tiempos de 21 días y 28 días pero de una forma no significativa, el duraluminio muestra una muy baja pérdida de masa, que puede ser debido a que la capa protectora y pasiva que se forma en esta aleación, se compactó lo suficiente en el tiempo de exposición, brindando una protección suficiente para que no se desgastara el material debido a la corrosión, de tal manera que no hubo diferencia significativa de pérdida de masa de las probetas acreditada a las zonas de exposición. [30]

Figura 8. Pérdida de masa de las muestras durante el ensayo de inmersión



Fuente: Los autores

La nucleación y crecimiento de los productos de corrosión en la superficie, causaron una menor pérdida de masa comparada con la cantidad real de metal corroído durante la inmersión de las probetas de duraluminio en bioetanol 100%, lo que demuestra una tendencia a una baja corrosión, aumentando la estabilidad de los productos de corrosión.

Las velocidades más bajas que se presentaron fueron a 5% y 10% de bioetanol, a estas concentraciones las velocidades de corrosión se mantuvieron constantes

desde el séptimo día hasta el final del experimento, indicando una importante protección de la película pasiva de productos de corrosión a estas concentraciones.

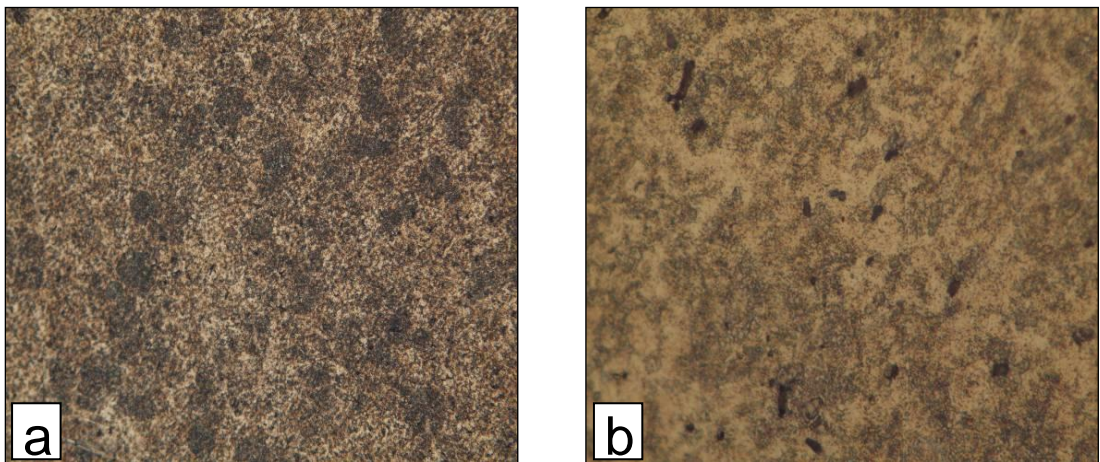
Las curvas demuestran que no hubo una linealidad con el tiempo, lo que indica que la cinética de la corrosión del material en estudio fue prácticamente dependiente del crecimiento de los productos de corrosión en la superficie expuesta.

La figura 8, muestra claramente, que durante el primer tiempo de exposición el daño superficial en la aleación es bajo, que durante los demás tiempos de exposición, y que entre mayor sea la concentración del bioetanol más corrosión se observó en la superficie.

5.1.2. Análisis microestructural

Como se puede observar en la fotografía 5, la microestructura muestra unos granos de forma irregular, se observan también otras fases de un color oscuro situadas en las fronteras de grano y también dentro de los granos, que de acuerdo con la bibliografía [11], corresponden a precipitados de $MgZn_2$.

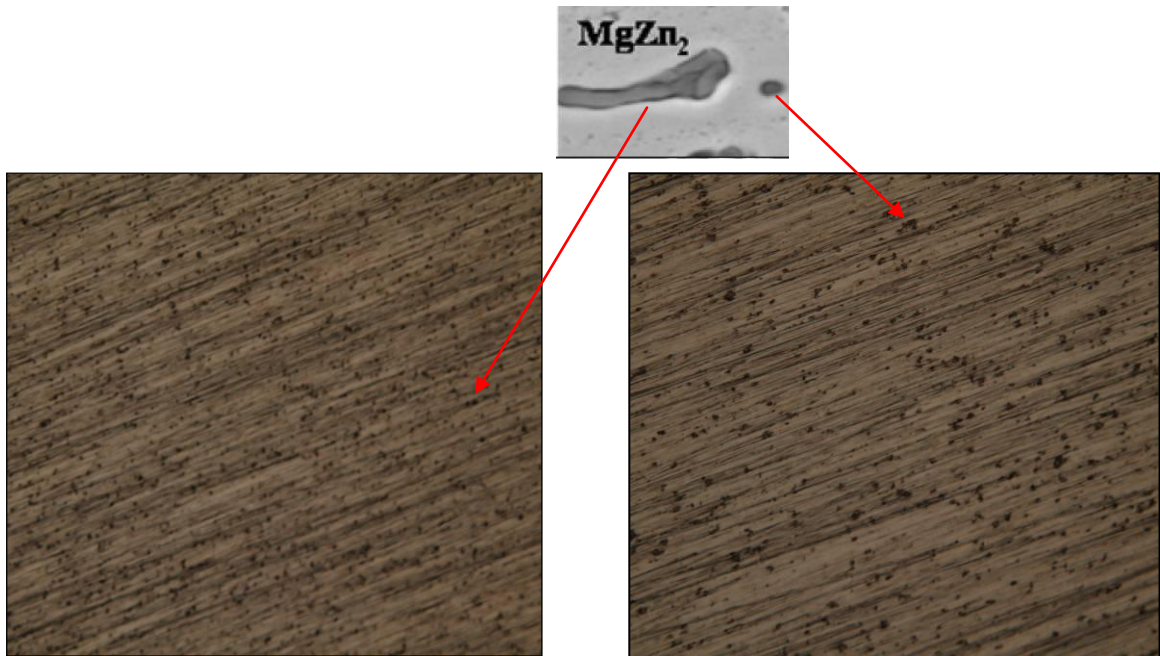
Fotografía 5. Microestructura del duraluminio atacada, a) 200x. b) 1000 x



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

La fotografía 6 muestra la microestructura de la aleación AA 7022 de una sección cortada en sentido longitudinal, en la que se puede observar la textura típica de una material extruido y la presencia de los compuestos intermetálicos de $MgZn_2$.

Fotografía 6. Metalografía, a) T_1 100x, b) T_1 200x



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

En la fotografía 7, no se observa ningún cambio en la microestructura para las mezclas E5, E10 y E15, pero en la mezcla E20 (ver fotografía 8), y en bioetanol, E100 (ver fotografía 9), aparecen indicios de corrosión los cuales suelen ser originados por tener esta aleación la fase de $MgZn_2$ [31], que se comporta como una zona anódica y permite la corrosión localizada intergranular, en esta corrosión las precipitaciones se producen primero en los límites de grano causando una zona empobrecida que crea una pila galvánica entre la zona estrecha empobrecida y los granos de zinc/magnesio, esto se debe al tratamiento térmico al cual fue expuesto el material, cuando son realizados producen precipitados semicoherentes o incoherentes en todos los granos, también velocidades de

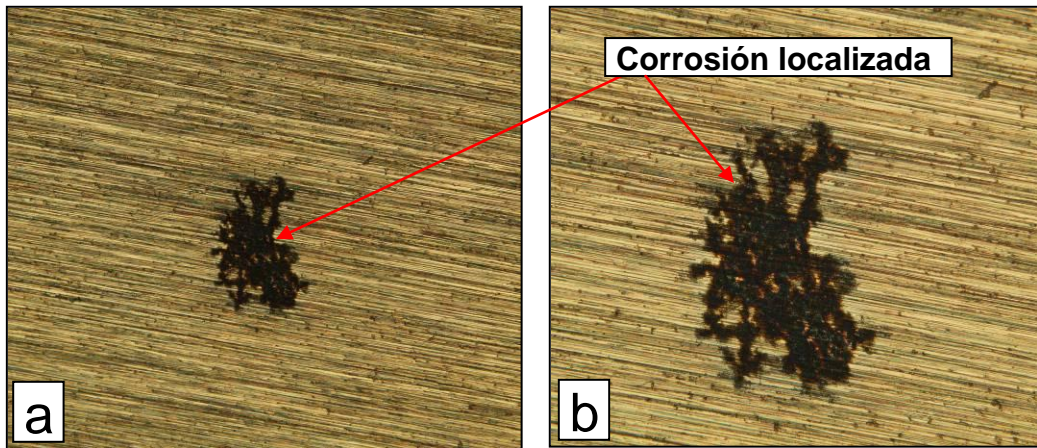
enfriamiento lento causan precipitados incoherentes en el límite de grano y susceptibilidad a la corrosión intergranular.[32]

Fotografía 7. Probetas después de inmersión en las mezclas a) E5 T₅ 100x, b) E5 T₅ 200x, c) E10 T₅ 100x, d) E10 T₅ 200x, e) E15 T₅ 100x, f) E5 T₅ 200x.



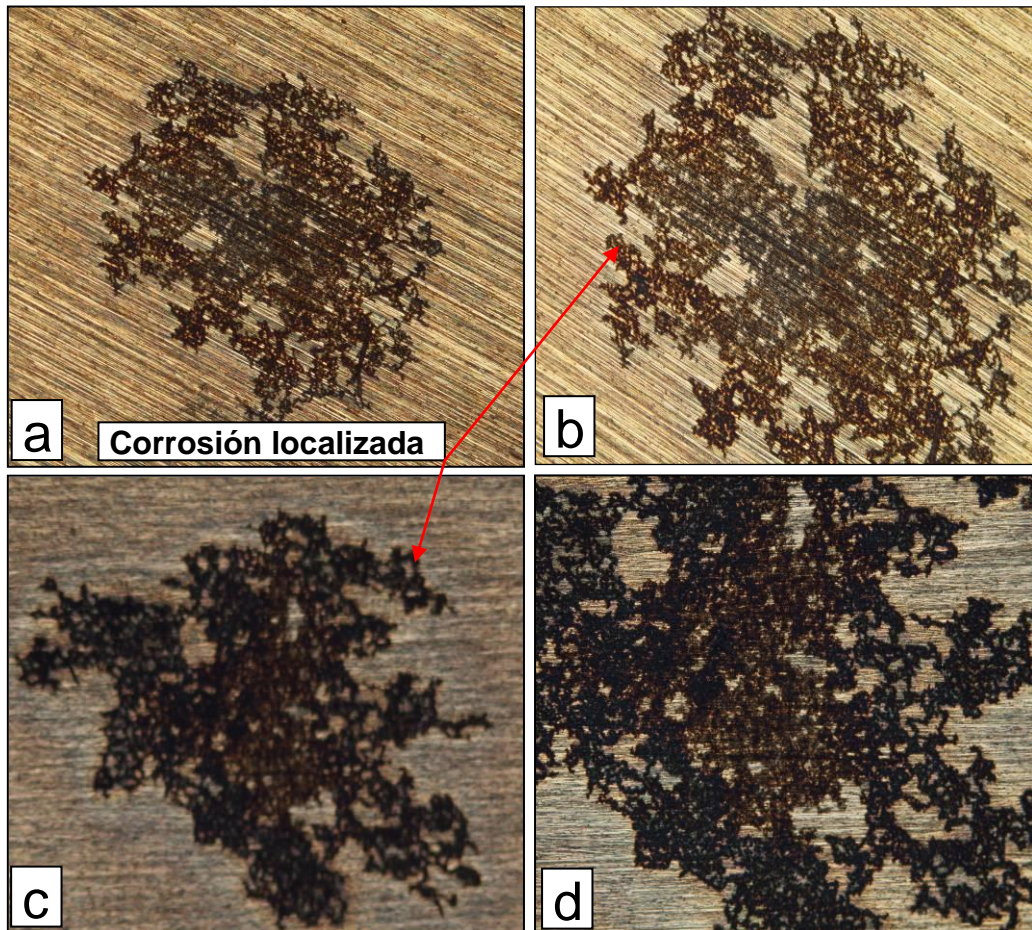
Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

Fotografía 8. Mezcla E20 T₅ a) 100x, b) 200x.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

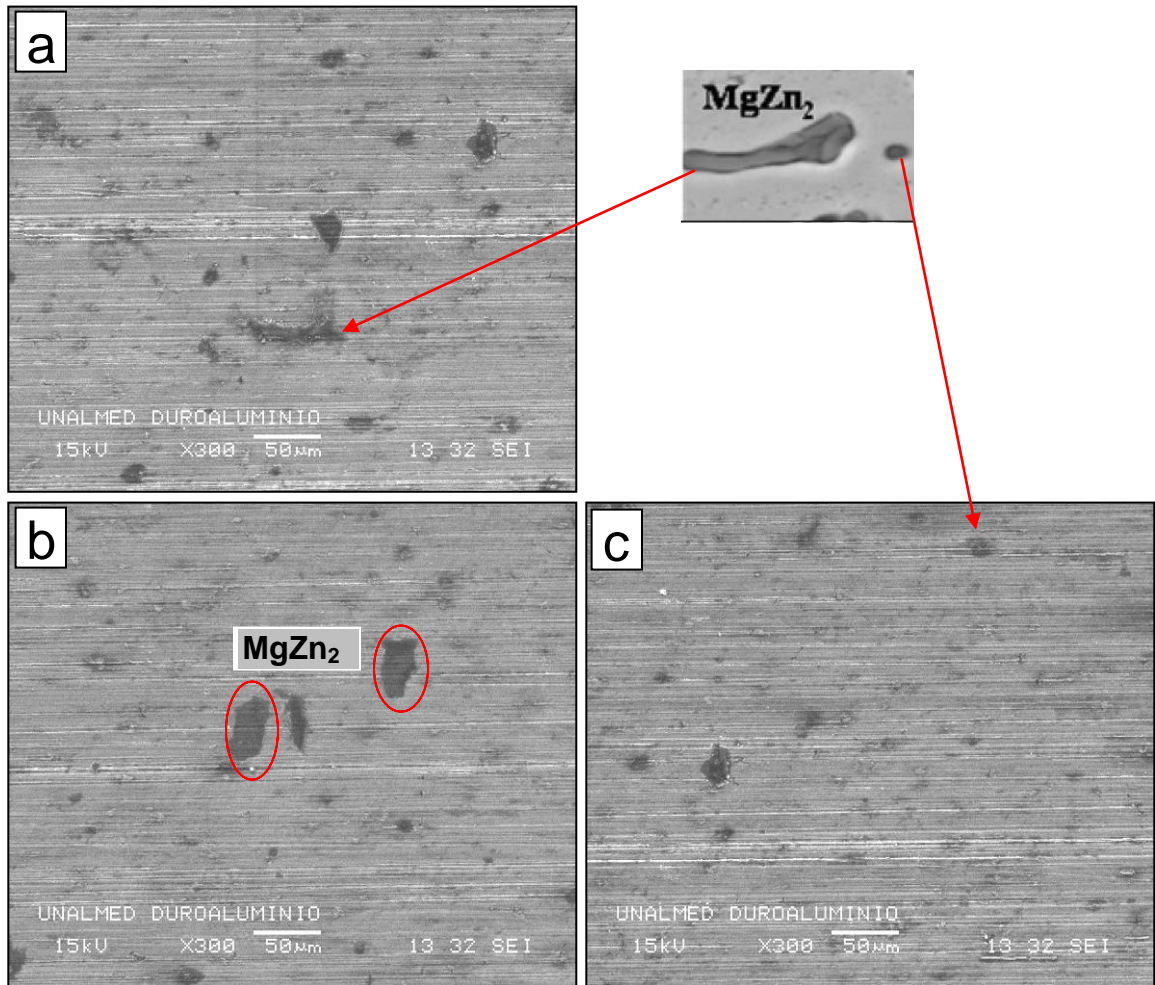
Fotografía 9. Probetas después de inmersión en bioetanol, a) T₅ 50x, b) T₅ 100x, c) T₅ 50x, d) T₅ 100x.



Fuente: Microscopio Olympus Bx51 del GIC.

Las micrografías SEM (fotografía 10), muestran la morfología de la superficie de corrosión del duraluminio después de estar inmersa a un T₅ en donde no se aprecia ningún producto de corrosión.

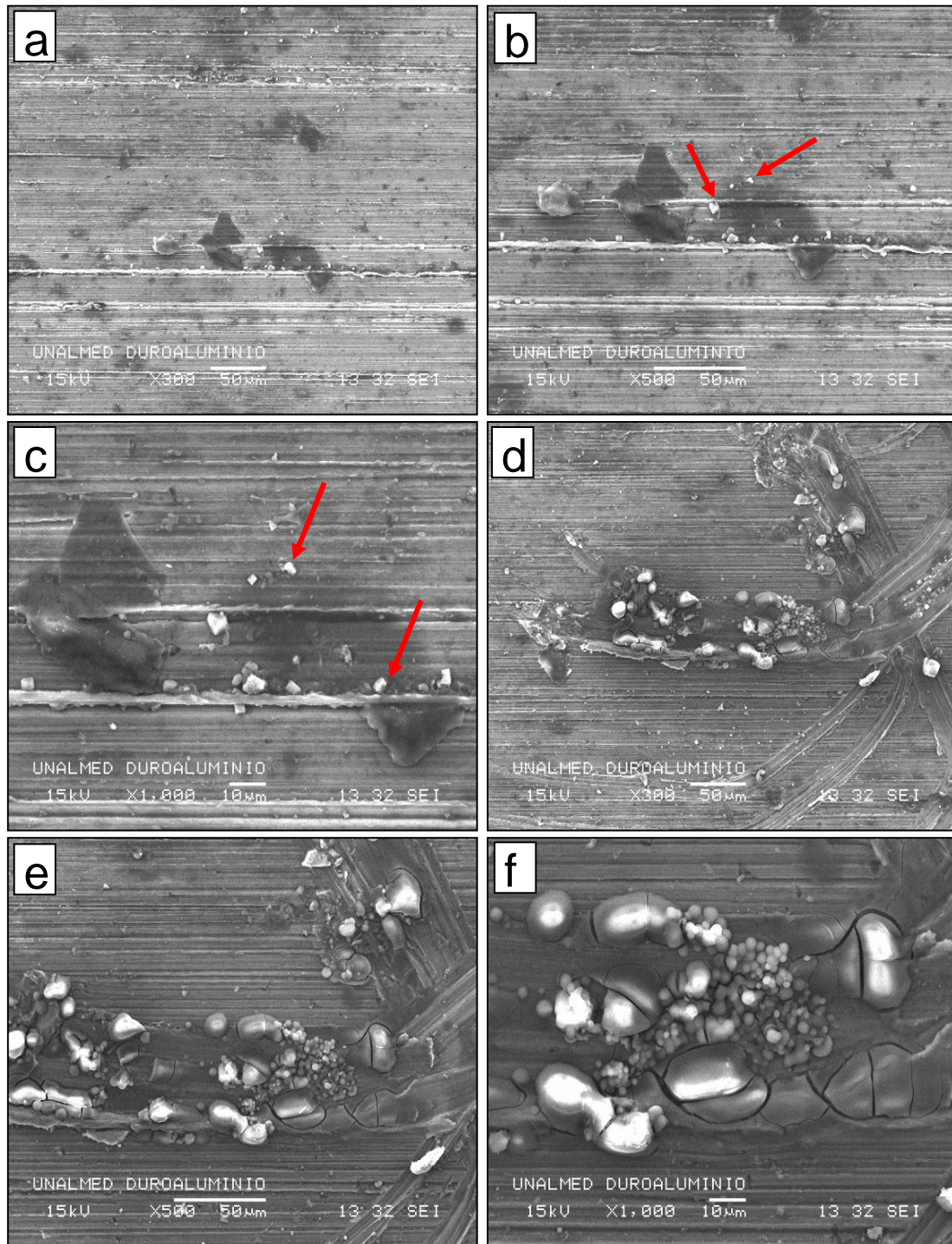
Fotografía 10. Morfología obtenida por MEB de la superficie del duraluminio en diferentes zonas donde se observó los precipitados. a) MgZn₂ alargados 300x, b) MgZn₂ (círculos rojos) 300x y c) 300x.



Fuente: Laboratorio de microscopia de la UNALMED (MEB).

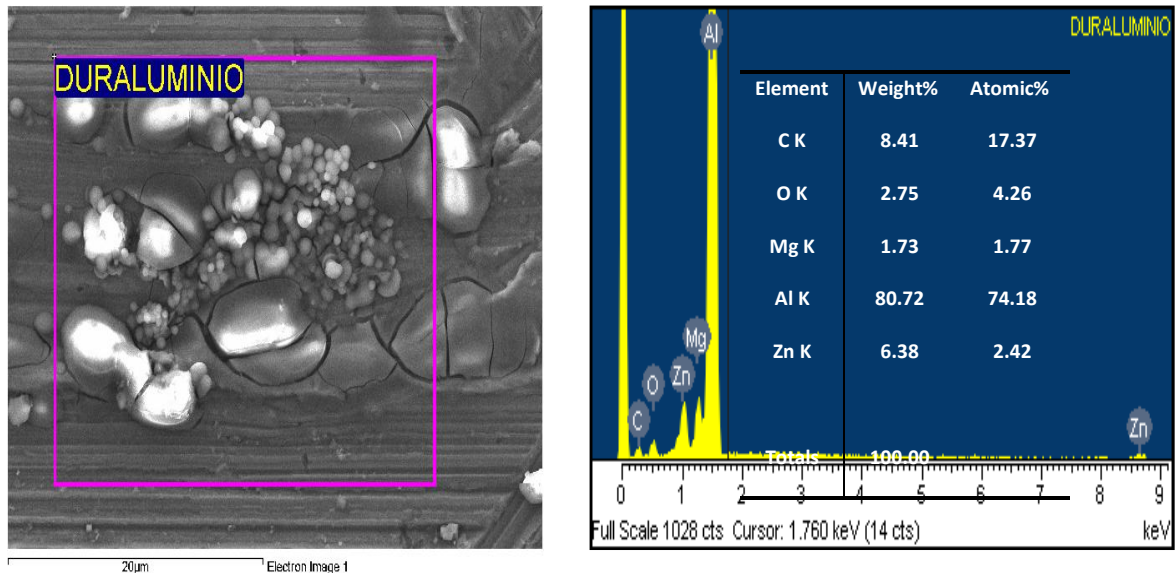
En las micrografías (fotografía 11), se muestran la formación de productos de corrosión en la superficie de las probetas (flechas rojas). De acuerdo con las micrografías los más altos productos de corrosión, se pueden observar en la superficie de las probetas o especímenes sumergidos en las mezclas E20 y E100.

Fotografía 11. Morfología obtenida por MEB de la superficie del duraluminio a T₅ en E100 donde se observó los productos de corrosión. a) 300x, b) 500x, c) 1000x, d) 300x, e) 500x, f) 1000x.



Fuente: Laboratorio de microscopia de la UNALMED (MEB).

Fotografía 12. Análisis EDX del duraluminio después de 28 días de inmersión en E100.



Fuente: Laboratorio de microscopia de la UNALMED (MEB).

La fotografía 12, muestra el análisis EDX de diferentes puntos de la muestra en las micrografías MEB de los productos de corrosión formados en la superficie de los especímenes de duraluminio. Los espectros EDX mostraron que el mayor elemento presente es el aluminio, pero que también se identificaron elementos Zn, Mg, C y O, pero en menores cantidades, no se encontró azufre, el cual fue controlado en la composición de la gasolina suministrada por Terpel.

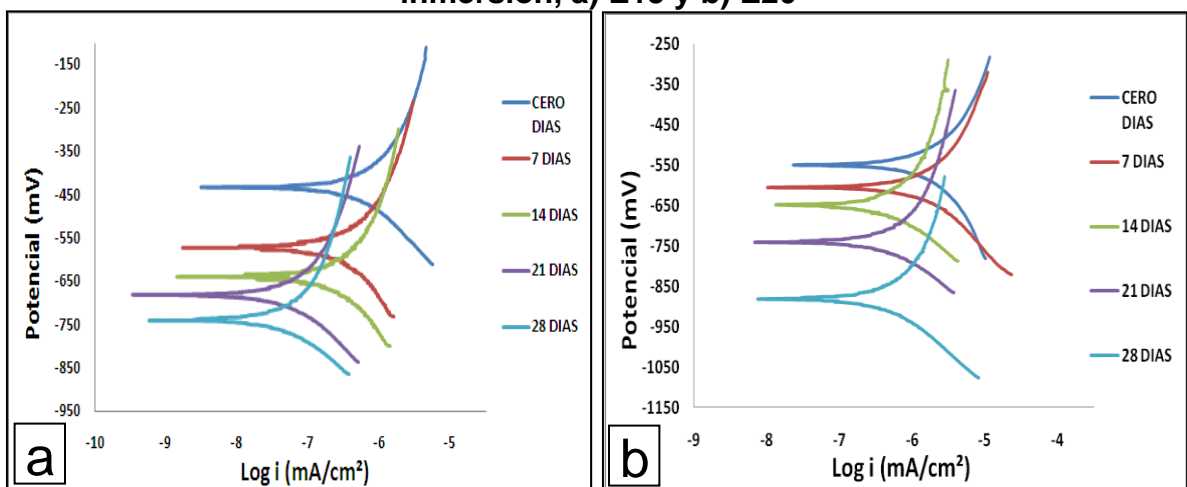
5.1.3. Extrapolación de Tafel

En las curvas de polarización se puede observar que el potencial de corrosión se hace más negativo a través del tiempo de exposición, decayendo hacia la región de potenciales activos, por lo que aumentaron su tendencia termodinámica a la corrosión, como se pudo observar en las micrografías la presencia de corrosión localizada. A su vez, la densidad de corriente disminuye lo cual indica que la velocidad de corrosión es menor. (Desplazamiento hacia la izquierda a medida que se incrementa el tiempo de exposición). Este fenómeno se ve posiblemente

explicado por los componentes tensoactivos del electrolito, componentes orgánicos que hacen que el sistema resultante conlleve a una disminución de la corriente.

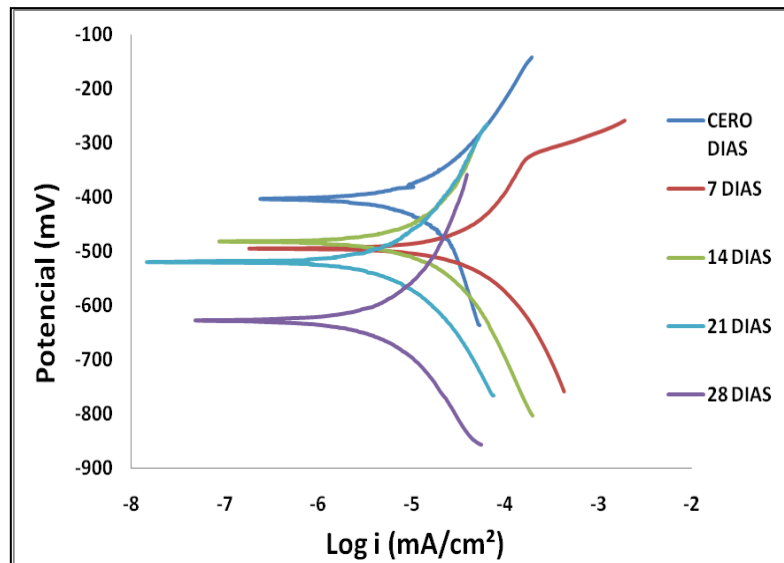
Las probetas expuestas a la mezcla E15 (ver figura 9a) y E20 (ver figura 9b), muestran una disminución en la corriente de corrosión en comparación a las expuestas a E100 (ver figura 10), cuando su evaluación se ha hecho a los diferentes tiempos de exposición, lo cual indica que la concentración de bioetanol afecta el material, pero no en su totalidad debido a que al aumentar el tiempo la película de productos de corrosión pasiva se está generando de forma más compacta. Esto demuestra que para un tiempo de T_1 (cero días), se calcularon valores de densidad de corrientes mayores a los encontrados a 7 días, debido a que a cero días la formación de esta capa pasiva es más delgada e inestable. Además el potencial de corrosión (E_{corr}) también disminuye con el tiempo de inmersión, la figura 9a, muestra que el E_{corr} durante el tiempo de exposición a cero días, está aproximadamente en $-432,98$ mV y cae a $-740,09$ mV; para la figura 9b, el potencial a cero días, está aproximadamente $-549,07$ mV y después de estar inmerso 28 días en la mezcla decae a $-881,53$ mV.

Figura 9. Curvas Tafel en mezclas bioetanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión, a) E15 y b) E20



Fuente: Los autores

Figura 10. Curva Tafel en bioetanol 100% para diferentes tiempos de inmersión



Fuente: Los autores

La tabla 5 presenta los parámetros determinados mediante la técnica de Tafel obtenidos en las diferentes mezclas (los cálculos de estos valores son realizados según la norma ASTM G102-89), los resultados muestran una influencia fuerte de la variable tiempo en la formación de la película de óxido que protege la superficie del duraluminio haciéndolo más resistente a la corrosión.

Para el cálculo de los valores de mpy se utilizó la siguiente ecuación enunciada en la norma:

$$CR = k_1 \frac{icorr}{\rho} EW \text{ (mpy)}$$

CR= Velocidad de corrosión

k_1 = Constante 0.1288 (mpy*g/ μ A*cm)

ρ = 2,78 g/cm³

icorr = Densidad de corriente (μ A/cm²)

EW = Peso equivalente 9.58

Tabla 5. Valores de los parámetros determinados mediante la técnica de extrapolación de Tafel

MEZCLA	TIEMPO (días)	I corr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	B_c	B_a	B (V)	mpy
E 15	T ₁	$8,0127 \times 10^{-4}$	0,1707	0,3967	$5,1821 \times 10^{-2}$	$3,5564 \times 10^{-4}$
E 15	T ₂	$4,1344 \times 10^{-4}$	0,2379	0,3544	$6,1809 \times 10^{-2}$	$1,8350 \times 10^{-4}$
E 15	T ₃	$3,1178 \times 10^{-4}$	0,2212	0,3561	$5,9246 \times 10^{-2}$	$1,3838 \times 10^{-4}$
E 15	T ₄	$8,2178 \times 10^{-5}$	0,1683	0,3995	$5,1417 \times 10^{-2}$	$3,6474 \times 10^{-5}$
E 15	T ₅	$7,6722 \times 10^{-5}$	0,1406	0,4920	$4,7481 \times 10^{-2}$	$3,4053 \times 10^{-5}$
E 20	T ₁	$2,3914 \times 10^{-3}$	0,3674	0,3335	$7,5907 \times 10^{-2}$	$1,0614 \times 10^{-3}$
E 20	T ₂	$1,8984 \times 10^{-3}$	0,2112	0,3348	$5,6233 \times 10^{-2}$	$8,4260 \times 10^{-4}$
E 20	T ₃	$5,2204 \times 10^{-4}$	0,1512	0,2746	$4,2340 \times 10^{-2}$	$2,3171 \times 10^{-4}$
E 20	T ₄	$5,8559 \times 10^{-4}$	0,1327	0,3363	$4,1317 \times 10^{-2}$	$2,5991 \times 10^{-4}$
E 20	T ₅	$2,5049 \times 10^{-4}$	0,1622	0,3368	$4,7536 \times 10^{-2}$	$1,1118 \times 10^{-4}$
E 100	T ₁	$1,4210 \times 10^{-2}$	0,2503	0,2412	$5,3336 \times 10^{-2}$	$6,3071 \times 10^{-3}$
E 100	T ₂	$5,1383 \times 10^{-2}$	0,2907	0,265	$6,0194 \times 10^{-2}$	$2,2806 \times 10^{-2}$
E 100	T ₃	$1,3662 \times 10^{-2}$	0,2406	0,2634	$5,4599 \times 10^{-2}$	$6,0638 \times 10^{-3}$
E 100	T ₄	$5,8830 \times 10^{-3}$	0,1992	0,1797	$4,1022 \times 10^{-2}$	$2,6112 \times 10^{-3}$
E 100	T ₅	$6,6177 \times 10^{-3}$	0,2449	0,3212	$6,0336 \times 10^{-2}$	$2,9373 \times 10^{-3}$

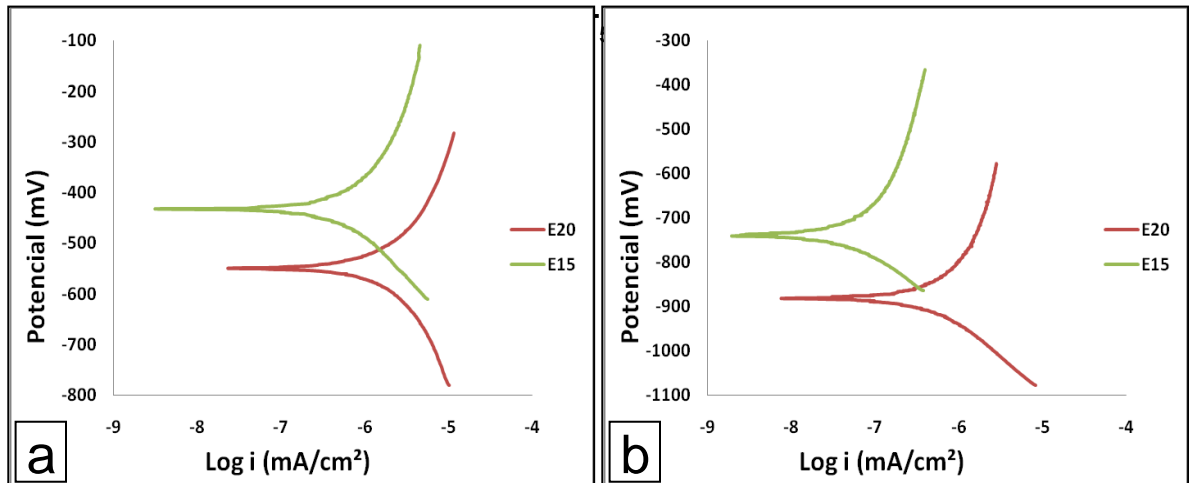
Fuente: Los autores

En la figura 11a, se observa que el proceso está controlado por difusión o transferencia de masa y por activación o transferencia de carga lo que indica un control mixto, también se observa un desplazamiento hacia la derecha de las curvas Tafel, que tienen un porcentaje mayor de bioetanol (E20), para un tiempo de cero días, lo que indica que es la condición más agresiva, con la mayor velocidad de corrosión en las mezclas, lo que supone la disolución de los productos de corrosión, como se puede evidenciar en los resultados de la tabla 5.

En la figura 11b, se observa que para un tiempo de 28 días, el duraluminio en las diferentes mezclas E15 y E20, va disminuyendo su potencial haciéndose más

activo indicando que la capa pasiva es termodinámicamente inestable y más factible la corrosión.

Figura 11. Curvas Tafel a diferentes concentraciones de bioetanol. a) T₁ y b)

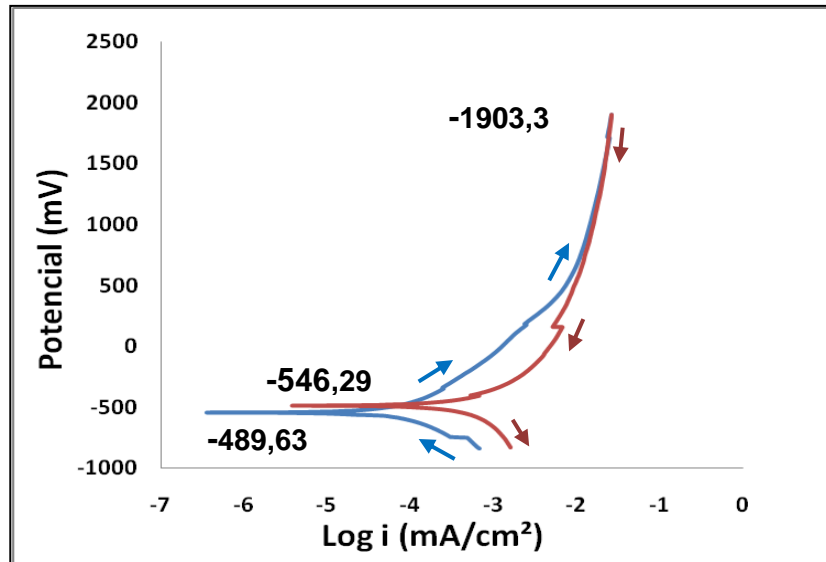


Fuente: Los autores

5.1.4 Curva de polarización potenciodinámica

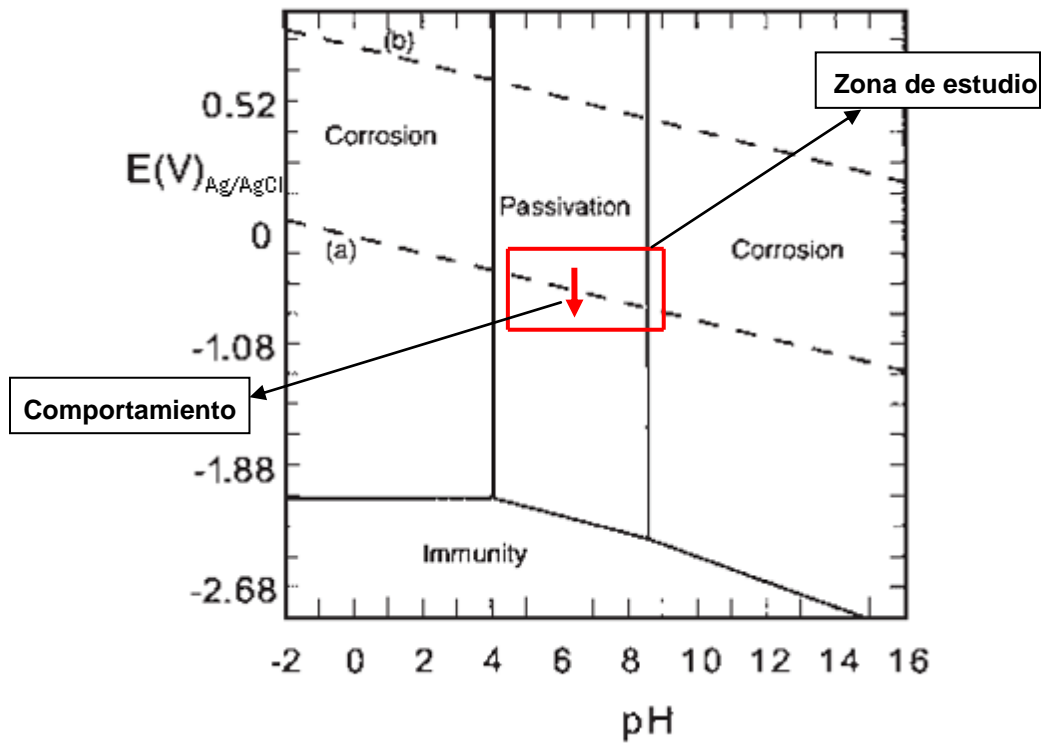
Es difícil determinar los potenciales de picadura de la curva de polarización cíclica (figura 12), debido a la película pasiva estable en la superficie del material, por lo tanto, el material no es susceptible al picado, con ayuda del diagrama de Pourbaix (figura 13), donde se puede apreciar una zona de pasivación que se determinó teniendo en cuenta la variación de los potenciales de las curvas de polarización y el rango de pH de las mezclas, a medida que aumenta el tiempo de exposición los potenciales tanto de las mezclas como del E100 se desplazan a valores más negativos, menos nobles, cada vez más cerca a la zona de inmunidad. La posibilidad de pasivación de un metal o aleación depende directamente del pH de la disolución en la cual se encuentre inmerso. [33]

Figura 12. Curva potenciodinámica para la concentración E100



Fuente: Los autores

Figura 13. Diagrama de Pourbaix con las regiones de corrosión, pasivación y inmunidad, asumiendo pasivación por una película Al(OH)₃



Fuente: Los autores

5.1.4. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

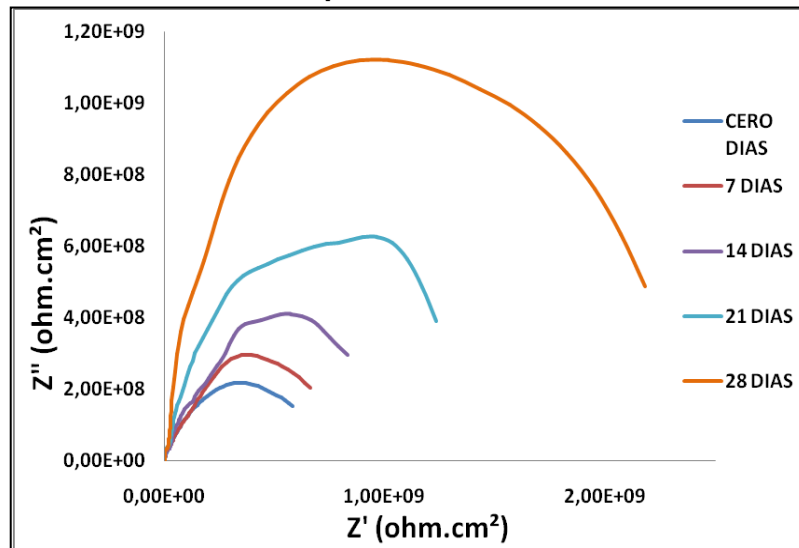
La figura 14, muestra los diagramas de Nyquist del espectro EIE a diferentes tiempos de inmersión obtenidos con las superficies de duraluminio que fueron expuestas a la mezcla bioetanol-gasolina (5%), a los siguientes tiempos de inmersión (0, 7, 14, 21, 28 días).

Los espectros de EIE, indican que la interface de duraluminio-mezcla (bioetanol-gasolina), presenta un comportamiento electroquímico diferente en función del tiempo de inmersión. De esta manera, el espectro obtenido en el tiempo inicial T_1 (cero días), muestra valores de impedancia inferiores a los obtenidos con los demás tiempos de inmersión favoreciendo el proceso de corrosión.

Como se observa en esta figura todos los diagramas de Nyquist son semicírculos que se amplían con el tiempo de exposición del electrodo de trabajo en el medio corrosivo. Lo mismo ocurre en las demás mezclas (Ver Anexo A), lo cual significa que durante el periodo de inmersión hay una variación de la cinética electroquímica. Este fenómeno es atribuido a la formación de una película superficial delgada homogénea y baja porosidad al inicio propia de aleaciones de aluminio [34], la cual permitió que hubiera transferencia o intercambio de iones para el espectro de cero días donde la película pasiva formada no fue estable al inicio de la corrosión, cuya capacidad protectora va aumentando de forma continua como se ve reflejado en los espectros de impedancia a los tiempos de inmersión de 7, 14, 21 y 28 días donde existe una ganancia de propiedades de pasividad de la película formada a tiempos de inmersión mayores, Esta capa pasiva principalmente de $Al(OH)_3$ [35], es más resistente en el material por el incremento de espesor y una menor difusión de especies con el aumento del tiempo de exposición, creciendo rápidamente su capacidad protectora. De igual manera ocurre con las demás mezclas, además esto indica un aumento en la resistencia de las soluciones R_s , y en la resistencia a la transferencia de carga o transferencia de iones a través de la superficie del duraluminio. Demostrando que

los datos obtenidos a partir de las valoraciones resultantes de la técnica de EIE son concordantes con los obtenidos con la técnica de pérdida de masa.

Figura 14. Diagrama de Nyquist en mezclas de bioetanol 5% -gasolina a diferentes tiempos de inmersión

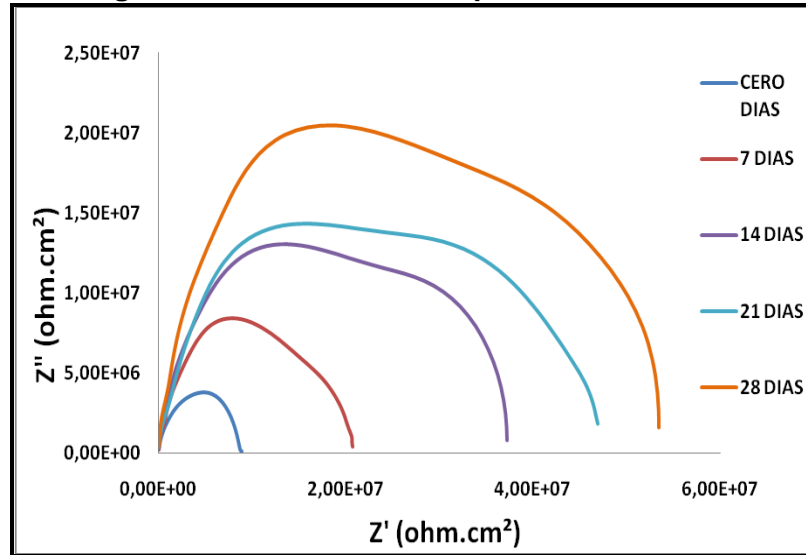


Fuente: Los autores

Al analizar los diagramas de Nyquist de la figura 15, para concentraciones mayores de bioetanol, se observan semicírculos más ideales debido a una mayor conductividad de la solución, presentando una forma ovalada sobre el eje real principalmente a bajas frecuencias comportamiento más acentuado en los menores tiempos de exposición (cero días y siete días).

Una importante característica de estas curvas de impedancia es la formación de una capa de óxido más compacta, aislante y de baja conductividad iónica que a medida que transcurre el tiempo de exposición al igual que las anteriores mezclas, conduce a una baja velocidad de corrosión y a un aumento en la resistencia a la polarización. En donde este aumento en la resistencia a la polarización es también consecuencia de la lenta cinética de pasivación del duraluminio y al incremento en el espesor de la superficie de la capa pasiva.

Figura 15. Diagrama de Nyquist para el duraluminio en mezclas de bioetanol 20% - gasolina a diferentes tiempos de inmersión



Fuente: Los autores

En la figura 16, se muestra el diagrama de Nyquist para el duraluminio en mezclas de bioetanol-gasolina a T_1 (cero días). En estas condiciones se observa que los diámetros de los semicírculos se hacen menores, tendencia a formar un círculo completo a rango de frecuencias menores (z real), esto indica que la adición de bioetanol a la mezcla aumenta la velocidad de corrosión, disminuye la resistencia a la transferencia de carga, así como también la resistividad del electrolito, debido a la inestabilidad de los productos de corrosión en la película pasiva, ocurriendo la misma tendencia en los demás tiempos de inmersión. **(Ver anexo A).**

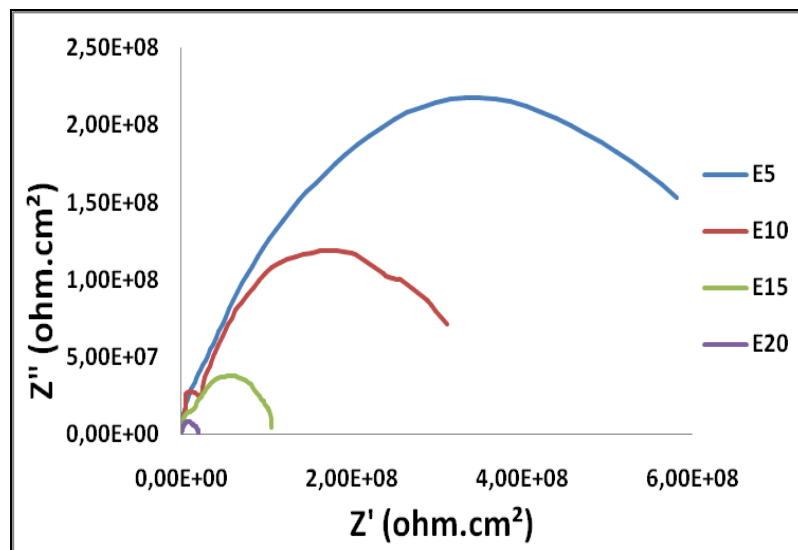
En general, los domos de las mezclas E15, E20, presentan una tendencia a formar un semicírculo, lo cual está relacionado con un proceso controlado por transferencia de carga, en donde existió la presencia de una doble capa entre el electrodo de trabajo duraluminio y la mezcla bioetanol-gasolina. [36]

La presencia de dos arcos para el E10, muestra que el primero a altas frecuencias está relacionado con la carga de la doble capa eléctrica en paralelo con la

resistencia de transferencia de carga y el segundo como un arco capacitivo a bajas frecuencias relacionado con procesos de absorción de especies.

Los diagramas de Nyquist demuestran que el efecto del doble domo se hace más notorio a medida que la concentración de bioetanol aumenta en la mezcla como se ve reflejado en la figura 16, donde se ven representadas todas las mezclas para un tiempo cero. A medida que disminuye la concentración se presenta una menor prolongación, y no se muestra un círculo ideal como el domo E15 y E20 a menores longitudes de frecuencia. El caso contrario, se observa en los domos E5 y E10 donde los semicírculos tienen mayor longitud y tendencia a un círculo no ideal debido a las altas perturbaciones en la superficie ocasionadas por la gasolina la cual es la que provoca la resistividad y la baja conductividad iónica, lo cual indica que la película de óxido que se genera en el duraluminio tiende a ser mas capacitiva con mayor resistencia a la polarización.

Figura 16. Diagrama de Nyquist para el duraluminio en mezclas de bioetanol - Gasolina a T_1 (cero días)



Fuente: Los autores

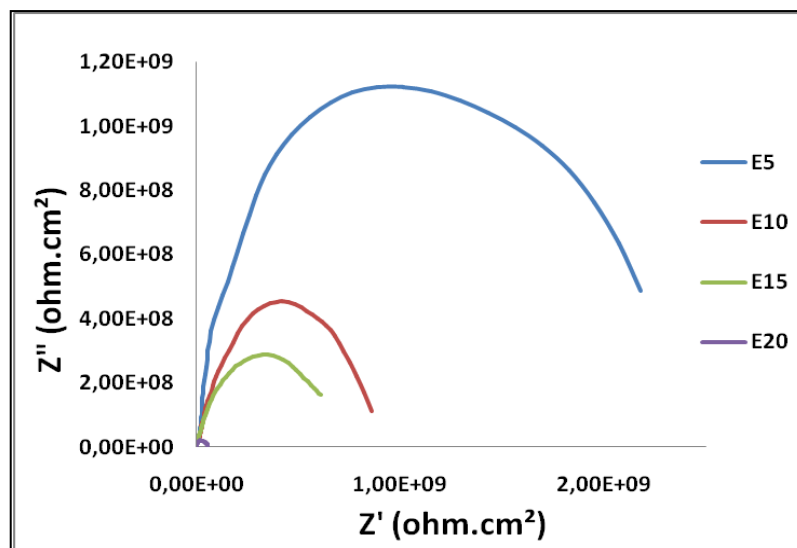
Una importante información es la que proporciona el aumento en el grosor o espesor de la capa pasiva con el incremento en la concentración de bioetanol a la

mezcla, al transcurrir el tiempo, la cual sugiere una continua adsorción de bioetanol sobre la superficie del metal, en donde el incremento del grosor de la película evita la transferencia de especies electroquímicamente activas de volumen de la solución a la superficie del metal, reduciendo el número de sitios cinéticamente activos en dicha superficie, los cuales no fueron reducidos en su totalidad presentándose corrosión intergranular.

En la figura 17, se observa como la película pasiva disminuye su capacidad de protección al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla, aumento el diámetro del semicírculo, alcanzando longitudes de impedancia mayores en comparación para un tiempo de cero días para todas las mezclas.

Para la mezcla E5, se observa una curva capacitiva muy grande en comparación a las demás mezclas, lo que indica que el duraluminio se corroe más lentamente, el material se protege de la acción del agente corrosivo.

Figura 17. Diagrama de Nyquist a T_5 en diferentes concentraciones de bioetanol



Fuente: Los autores

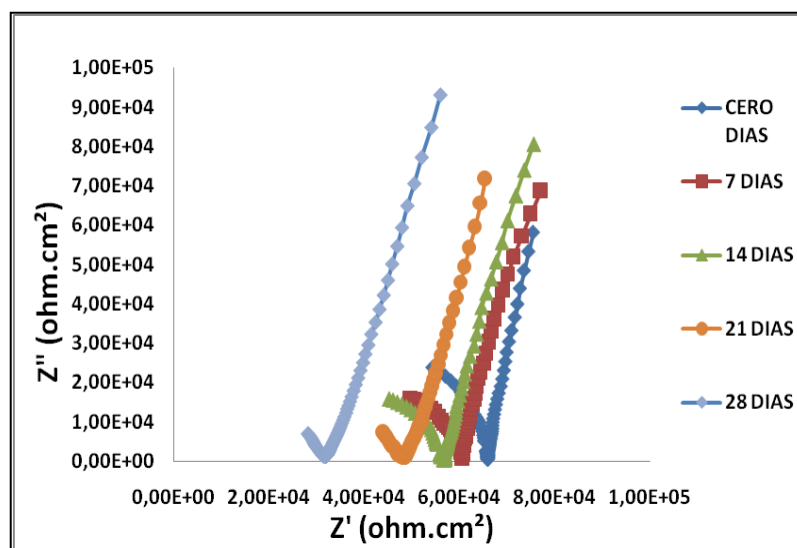
En la figura 18, se observa los diferentes espectros para el bioetanol 100% donde se presenta un pequeño semicírculo de alta frecuencia y una línea recta a baja

frecuencias, que corresponde a un comportamiento típico de una reacción controlada por difusión.

El semicírculo pequeño puede indicar que la reacción de transferencia de carga electroquímica anódica y catódica, a través de la capa de óxido puede ocurrir fácilmente y en donde la velocidad de dicha transferencia no es limitante para el proceso de difusión.

Para tiempos de inmersión mayores (21 días y 28 días), se observa que los diámetros de los semicírculos se hacen menores sobre el eje real indicando que hay una disminución en la resistencia a la solución y en donde la línea recta aumenta favoreciendo el proceso de difusión indicando que el duraluminio sufre una corrosión rápida debido a la formación de una capa de óxido la cual pierde su capacidad protectora. [36]

Figura 18. Diagrama de Nyquist en bioetanol 100% a diferentes tiempos de inmersión

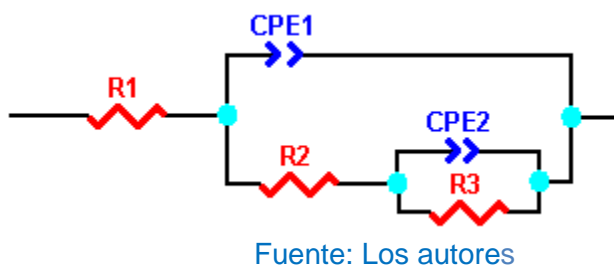


Fuente: Los autores

5.1.4.1. Descripción del circuito equivalente

Tomando como base el análisis anterior se propuso un modelo de circuito equivalente para tratar de interpretar el significado del sistema electroquímico el cual fue valido para todos los diagramas de impedancia. La figura 19, muestra el circuito equivalente que consta de R_1 que es la resistencia de la solución (mezcla bioetanol-gasolina), un elemento de fase constante $(CPE)_1$ que es la capa externa de la capacitancia incluyendo la capa pasiva de los productos de corrosión y que esta en paralelo con R_2 que es la resistencia de la capa pasiva y $(CPE)_2$ es la capacitancia, y R_3 es la resistencia a la transferencia de carga [37], este modelo del circuito equivalente fue usado para ajustar los espectros EIE experimentales del sistema electroquímico bioetanol-gasolina.

Figura 19. Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) y E100



En la tabla 6 se muestran los valores de resistencia y capacitancia

Tabla 6. Valores de resistencia y capacitancia, mezclas (gasolina-bioetanol) y E100

	R_1 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	CPE_1 (F)		R_2 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)	CPE_2 (F)		R_3 ($\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$)
		CPE_{1-T}	CPE_{1-P}		CPE_{2-T}	CPE_{2-P}	
E5	3.83E ⁰⁵	1,8731E ⁻¹¹	0,96026	8,3926E ⁰⁷	1,7946E ⁻¹⁰	0.65423	6,2744E ⁰⁸
E10	3.53E ⁰⁵	1,7957E ⁻¹¹	0,97038	1,5498E ⁰⁸	5,7181E ⁻¹¹	0.75909	5,8101E ⁰⁸
E15	2.62E ⁰⁵	2,3114E ⁻¹¹	0,9773	1,7398E ⁰⁸	5,2976E ⁻¹¹	0,79827	5,0138E ⁰⁸
E100	10026	2,6009E ⁻¹⁰	0,8808	46676	2,3684E ⁻⁰⁶	0,88391	1,6742E ⁰⁶

5.1.5. Comparación de los resultados obtenidos mediante técnicas electroquímicas con la técnica gravimétrica.

En la presente investigación los valores de velocidad de corrosión (mpy) por la técnica gravimétrica mostraron valores similares a los dados por las técnicas electroquímicas.

La técnica de extrapolación de Tafel y espectroscopía de impedancia electroquímica tiende a mostrar resultados de velocidad de corrosión más bajos que los obtenidos por la técnica gravimétrica, esto se puede atribuir en cierta parte por la resistencia óhmica que ejerce la gasolina en las mezclas.

6. CONCLUSIONES

- Mediante el monitoreo de las pruebas de EIE y extrapolación de Tafel se comprobó que el ataque corrosivo se incrementa con el aumento en la concentración de bioetanol en las mezclas pero disminuye con el tiempo de exposición, es decir, la velocidad de corrosión es proporcional a la concentración de bioetanol e inversamente proporcional al tiempo de exposición donde las mezclas en general presentan menor corrosión, con respecto al bioetanol puro.
- La celda electroquímica construida para las pruebas de corrosión para mezclas bioetanol-gasolina demostró una buena confiabilidad por resultados obtenidos, ya que se realizaron varias pruebas a las mismas condiciones y por diferentes técnicas electroquímicas, mostrando la estabilidad de la celda electroquímica y la reproducibilidad de los resultados.
- La máxima velocidad de corrosión alcanzada fue de 0,1128 mpy, lo cual permite clasificar las mezclas como un medio corrosivo bastante bajo. La misma corrosión se corrobora al examinar las densidades de corriente con la técnica de Tafel, cuyo límite máximo corresponde a $2,2806 \times 10^{-2} \mu\text{A}/\text{cm}^2$.
- La variación en la concentración del bioetanol en la gasolina produce un cambio notable en la resistencia a la polarización, en donde la R_p de las curvas disminuyen con el aumento del porcentaje de bioetanol en las mezclas.

- El factor predominante para la existencia de corrosión, fue la presencia de impurezas provenientes del bioetanol como el ácido acético y el envejecimiento de la mezcla que al generar ácidos orgánicos aceleran la corrosión del duraluminio, además por ser el bioetanol altamente higroscópico al sobrepasar la tolerancia de agua en la mezcla se genera una fase rica en alcohol y agua altamente agresiva.

7. RECOMENDACIONES

Para próximos proyectos relacionados con este tipo de investigaciones se recomienda:

Utilizar tiempos de inmersión superiores a los desarrollados en este proyecto y temperaturas mayores de 80°C dependiendo de las diferentes partes del automotor donde se esté utilizando este material.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] HORTA, L., Aspectos complementarios para la definición de un programa de bioetanol en América Central. [consultado en junio del 2009]. Disponible en:
<http://www.agrocombustibles.org/conceptos/CepalBioetanoalLac2004.pdf>
- [2] OWEN, K., COLEY, T., Automotive Fuels Reference Book, 2nd Edition, Society of Automotive Engineers, New York, 1995.
- [3] CORTES, P., LOZANO, J., Estudio Preliminar de las Propiedades Corrosivas de las Mezclas Etanol-Gasolina-Agua, Metanol-Gasolina-Agua, Bucaramanga, UIS, 1982.
- [4] J.P.Souza, O.R.Mattos, L.Sathler y H.Takenouti. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. Mayo, 2003, Vol. 27, p 1351-1364.
- [5] VALCARCE, M.B.; Vázquez, M.; DE SÁNCHEZ, S.R.; Determinación de la velocidad de corrosión de latón al aluminio en agua potable; División Corrosión, INTEMA, Facultad de Ingeniería, UNMdP. 2004.
- [6] X.Nie, X li,y D.Northwood. Corrosión Behaviour of Metallic Materials in Ethanol-Gasoline Alternative Fuels. Mayo, 2007, Vol. 546-549, p 1093-1110.
- [7] Bioetanol de caña de azúcar, energía para el desarrollo sostenible [en línea]. Rio de Janeiro: banco de desarrollo de Brasil y centro de gestión e

estudios estratégicos, 2008. [consultado junio del 2009]. Disponible en internet: <http://www.bioetanoldecanadeazucar.org/>

- [8] A. Albístur Goñi, C. Berlanga Labari, J. Fernández Carrasquilla. Corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de Bioetanol y Gasolina. Marzo, 2008, Vol. 1, pages 34-35.
- [9] H. Jafari*, M. H. Idris, A. Ourdjini, H. Rahimi and B. Ghobadian. Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion. Materials and Corrosion 2009,
- [10] SORGO. Matthias y Ladwein .Thomas. Investigation of the pitting Corrosion behaviour of stainless steels in ethanol containing fuels. Mayo, 2009, Vol.09535, p 1-8.
- [11] RUIZ. H. Jesús. Corrosión fatiga en aleaciones ligeras de Al-Zn-Mg. Facultad de ciencias físicas. Departamento de Ciencia de Materiales E.TSS.I. de Caminos. Universidad Politécnica de Madrid, 1993 pág. 3-6.
- [12] F. J. Gil Mur.; J. M. Manero Planella.; Metalografía Primera edición: Edicions Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona junio de 2005
- [13] Tipos de pistones. [consultado en marzo del 2010]. Disponible en: <http://www.automotriz.net/tecnica/pistones.html>
- [14] LUCAS K. A., CLARKE H., Corrosion aluminium-based metal matrix Composites, John Wiley and sons Inc, New York (USA), (1993), pág. 25-49.
- [15] Estudio del comportamiento frente a la corrosión. Capitulo 8, páginas. 1-7. [consultado en mayo del 2010]. Disponible en:

http://www.tdr.cesca.es/TESIS_UPC/AVAILABLE/TDX-0725105-155028//25Mtpb25de29.pdf

- [16] WERNICK, S., PINNER, R., SHEASBY, P. G., The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys, 5th. ed., publications ASM, cap. 5, (1987), pág. 220-288.
- [17] DAVIS, J. R. et. al, editor, Metals Handbook, volume 13, pages 104-122 and 583-609. Ninth edition, ASM International, Ohio, 1987.
- [18] PETROMIRALLES, S. L. Distribución de carburantes y combustibles, productos BIO, proceso de producción de bioetanol. [consultado en mayo del 2010]. Disponible en: <http://www.petromiralles.com/es/productesbio/bioetanolproces.html>
- [19] NÚÑEZ GARCÍA, José. GARCÍA TRIÑANES, Pablo. Biocombustibles: Bioetanol y Biodiesel Dpto de Ingeniería Química, ETSE, Universidad de Santiago de Compostela
- [20] FERNANDEZ, Quenta; PEREZ, Jorge Luis; LEDEZMA, Ronald; PINAYA GUTIERREZ, Henry; VERGARA MONTALVO, Luis Alfredo; ZABALA VEGA, José Alejandro. Producción y consumo de bioetanol, universidad de Aquino Bolivia facultad de ingeniería en gas y petróleo.
- [21] COLON José.; Biocombustibles una solución para el futuro energético pág. 26-27, 2009. [consultado en mayo del 2010]. disponible en <http://www.scribd.com/doc/17310333/Bio-Combustibles-Libro-Final>

- [22] CALA Hederich, D.F. Bioetanol carburante solución y oportunidades de negocio para el país. En: Colombia, Ciencia y Tecnología. v.23 no.2, (2005). p.12-20. Disponible en B.D. CENICAÑA.
- [23] PEREIRA B., Henrique.; Seminario Internacional en Biocombustibles y Combustibles Alternativos Experiencia Brasileira con el uso de Biodiesel. Bogotá Agosto 2006.
- [24] CAVADO, A; Diego, O y col. "Aplicación de mezclas de alcohol etílico con gasolina en período especial", Informe de Proyecto. CIQ/IDA. Mayo, 1984.
- [25] GARCIA, Juan Manuel y GARCIA, José Ángel. Biocarburantes Líquidos: Biodiesel y Bioetanol. Fundación para el conocimiento Madrid.CEIM. p 405-416. 2006.
- [26] ZORRILLA, Héctor H. webmaster de Tuning de automóviles, Bs As, Argentina. Video que nos muestra los efectos de los carburantes sobre los automóviles y las partes del sistema de combustible disponible en <http://tuning.deautomoviles.com.ar/articulos/combustible/filtro.html>
- [27] VILLELA Espinosa de los Monteros, I. J. Evaluación a la Microestructura y a las Propiedades Mecánicas del Acero Inoxidable 316LS y del Titanio Ti-6Al-4V como Biomateriales. Tesis Licenciatura. Ingeniería Mecánica. Departamento de Ingeniería Mecánica, Escuela de Ingeniería, Universidad de las Américas Puebla. Mayo 2004 Cap V, pag 9-10.
- [28] MARULANDA, José Luddey. Evaluación de La Corrosión por Sales Fundidas Mediante Técnicas Electroquímicas del Acero 2_{1/4} Cr -1 Mo. Usado en Calderas. Trabajo de Grado, Ingeniero Metalúrgico. Pereira,

Colombia.: Universidad Tecnológica de Pereira. Departamento de Ingeniería, 2007. Pág. 451-456

- [29] COTTIS R.,Turgoose S. ; Electrochemical Impedance and Noise,serie Corrosión Testing Made Easy; Syrett B.C editor; NACE International; USA;1999.
- [30] VEGA Sámano H., AXOTLA García J. C. LEÓN RODRÍGUEZ F. M. Efecto de la contaminación atmosférica de la ciudad de México en la degradación de la aleación de zn-21wt%al-2wt%cu. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [31] PICAS, J. A. GUASCH, J. A. FORN, A. CASTAÑO Rupérez, E. Nuevos materiales base aluminio para moldes de inyección de plásticos, Centro de diseño de Aleaciones Ligeras y Tratamientos de Superficie (CDAL), Universidad Politécnica de Cataluña, Avda Víctor Balaguer s/n, 08800-Vilanova i la Geltrú, España. Anales de Mecánica de la Fractura Vol. I (2006)
- [32] MEARS, R. B. "Aluminum and Aluminum Alloys," in Corrosion Handbook (H. H. Uhliged.), 1948, John Wiley & Sons, Inc., NY, pág. 220-288.
- [33] Materiales y Diseño de Equipos e Instalaciones, Capitulo 5, corrosión pág. 12-16. [consultado en junio del 2010]. Disponible en: <http://www.cvr.etsia.upm.es/web%202005/Tema%205%20Corrosi%C3%B3n%20fir.pdf>
- [34] GALVELE, José. Corrosión. Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina. Washington, D, C. 1979. pág. 7-10.

- [35] L. Díaz-Ballote a,* , J.F. López-Sansores b, L. Maldonado-López a, L.F. Garfias-Mesías. Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. Science Direct, Journal of Power Sources 11 (2009) 41–44.
- [36] TORRES A. Islas, E. GARCIA de León. Aplicación de las técnicas de EIE y RPL al estudio de la corrosión de polvos de FeAl en suspensión, 2009, 185-193.
- [37] FLÓREZ, M. Juan. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión, [consultado en junio del 2010]. Disponible en: <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
- [38] D.A Jones. Principles and prevention of corrosión, 2da ed. Prentice Hall, 1996.
- [39] TORRES Jaime; MOLINA Daniel. Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de etanol anhidro. Evaluación de propiedades fisicoquímicas. Junio, 2002 p. 81.
- [40] TUTTEN, G. E. et. al, editor, Handbook of Aluminum, Volume 2, Alloy Production and Materials Manufacturing, cap. 11, pages 2-4. Marcel Dekker, Inc. 2003.
- [41] FONTANA M. GREENE N. Corrosión Engineering. Mc Graw Hill Book Company.
- [42] Ambick Mukherjee, Indra N. Basumallick. Complex behaviour of aluminium dissolution in alkaline aqueous 2-propanol solution. Electrochemical Laboratory. Department of Chemistry, Visva-Bharati. Santiniketan 731 235. India. 17 January 1996.

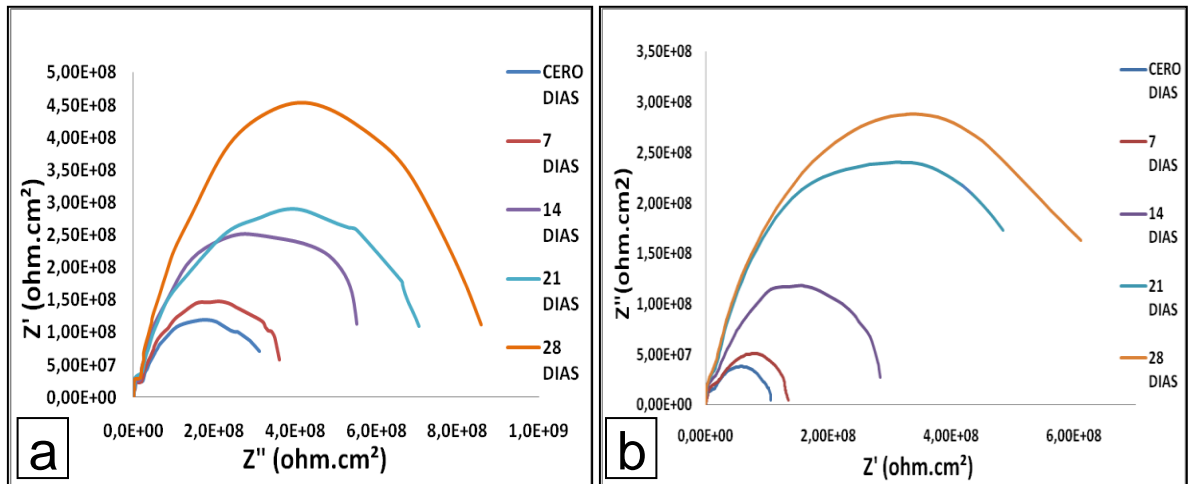
- [43] ESPINOSA, Vilella. Evaluación a la Microestructura y a las Propiedades Mecánicas del Acero Inoxidable 316L y del Titanio Ti-6Al-4V como Biomateriales. Tesis Licenciatura. México. Universidad de las Américas Puebla. Escuela de Ingeniería .Departamento de Ingeniería Mecánica, 2004. Cap. 5.
- [44] GARRIDO, Luis. Monitoreo de la Corrosión en Tiempo Real. En: Gestión. Marzo, 2008, Vol.5 N°3, p.42.
- [45] Bioetanol de caña de azúcar, Una energía para el desarrollo sostenible, Resumen ejecutivo, BNDES, CGEE, FAO y CEPAL, 2008.
- [46] WALDYR, L., Evaluación de fraudes en el mercado de hidrocarburos y bioetanol: Guatemala, el Salvador y Honduras, [consultado en julio del 2010]. disponible en <http://www.acrguatemala.com/pdf/evaluacion-de-fraudes.pdf>
- [47] Manual para el manejo y disposición de los residuos peligrosos de la sede guatiguara; Universidad Industrial de Santander UIS; 2010
- [48] ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens
- [49] ASTM E112-96(reapproved 2004). Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- [50] ASTM G1-90 (1999) Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens

- [51] ASTM G3-89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical measurements in Corrosion Testing.
- [52] ASTM G5-94 (Reapproved 2004) Standard Reference Test Method for Making potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [53] ASTM G31-72 (Reapproved 1999) Standard Practice for Laboratory Immersion corrosion testing of Metals.
- [54] ASTM G59-97 - 2003 - Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements
- [55] ASTM G102-89 (reapproved 1999). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements
- [56] ASTM G106-89 (Reapproved 1999) Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
- [57] ASTM G4806-09 Standard Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel
- [58] Colombia. Ministerio de Minas y Energía. Decreto 1135 de 2009, Marzo 31, Por el cual se modifica el Decreto 2629 de 2007, en relación con el uso de alcoholes carburantes en el país y con las medidas aplicables a los vehículos automotores que utilicen gasolinas para su funcionamiento.

ANEXOS

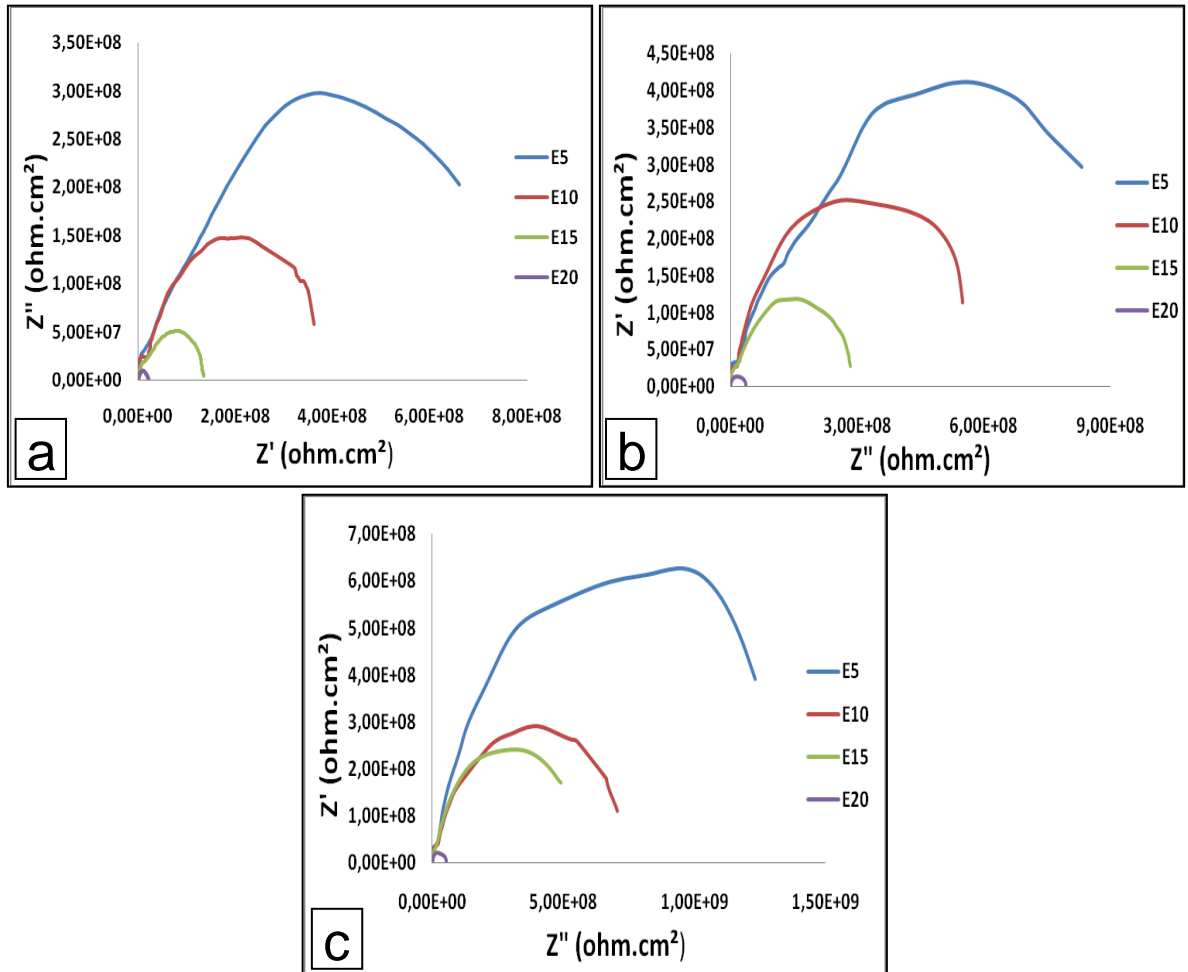
ANEXO A. Diagramas de Nyquist para las mezclas bioetanol-gasolina

Figura 20. Diagrama de Nyquist en mezclas de bioetanol-gasolina a diferentes tiempos de inmersión, a) E10, b) E15



Fuente: Los autores

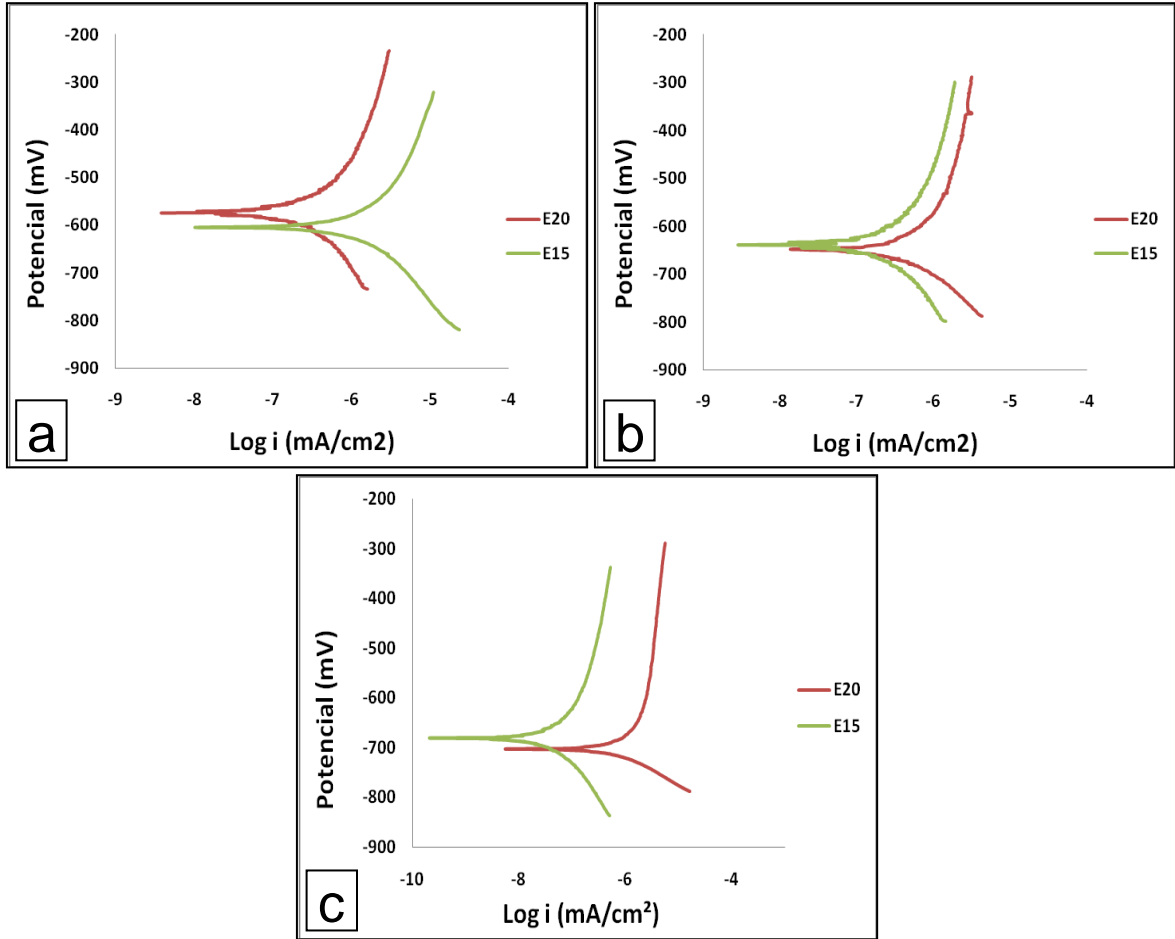
Figura 21. Diagrama de Nyquist a diferentes tiempos de exposición, a) T₂, b) T₃, c) T₄.



Fuente: Los autores

ANEXO B. Curvas de Polarización Tafel

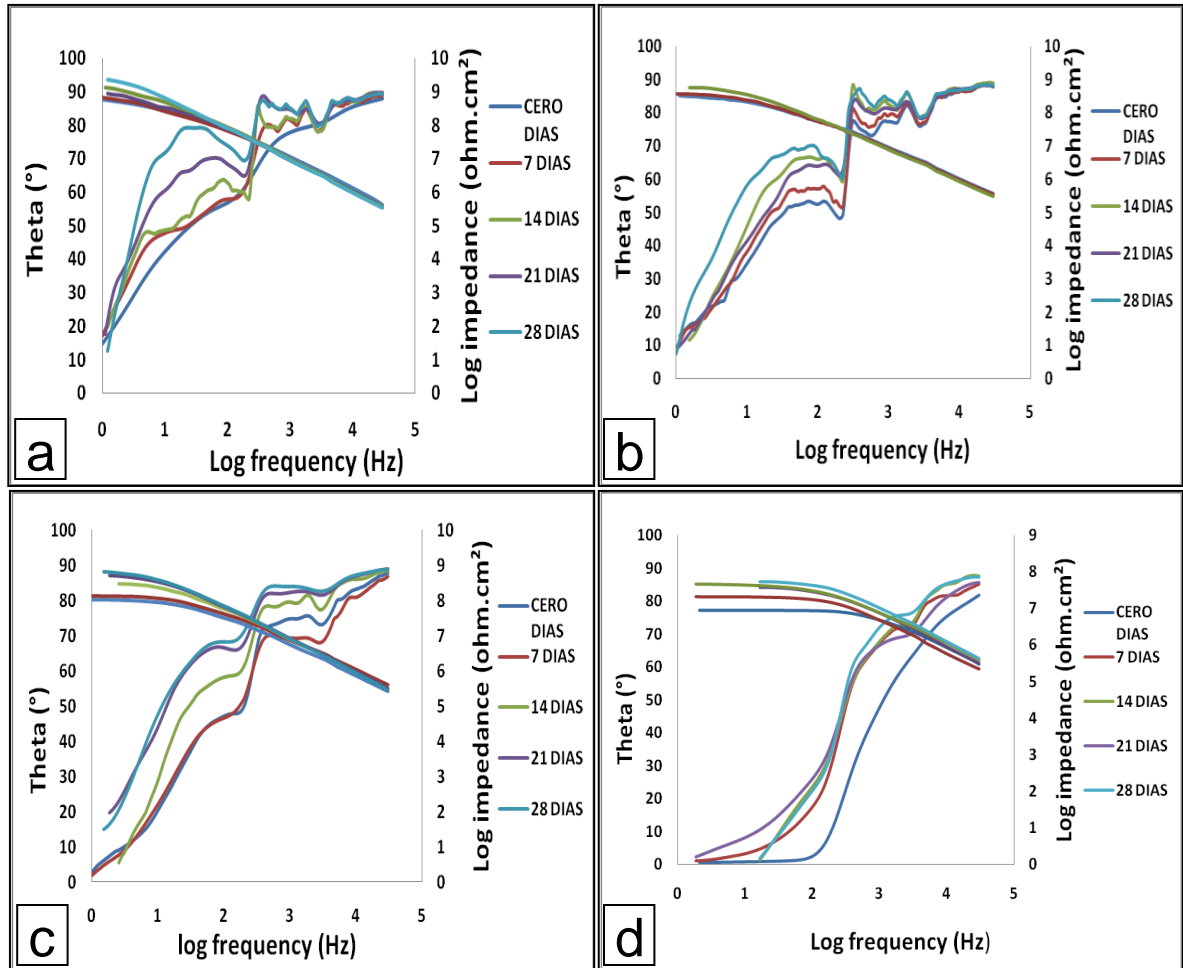
Figura 22. Curvas Tafel a diferentes tiempos de exposición, a) T_2 , b) T_3 , c) T_4 .



Fuente: Los autores

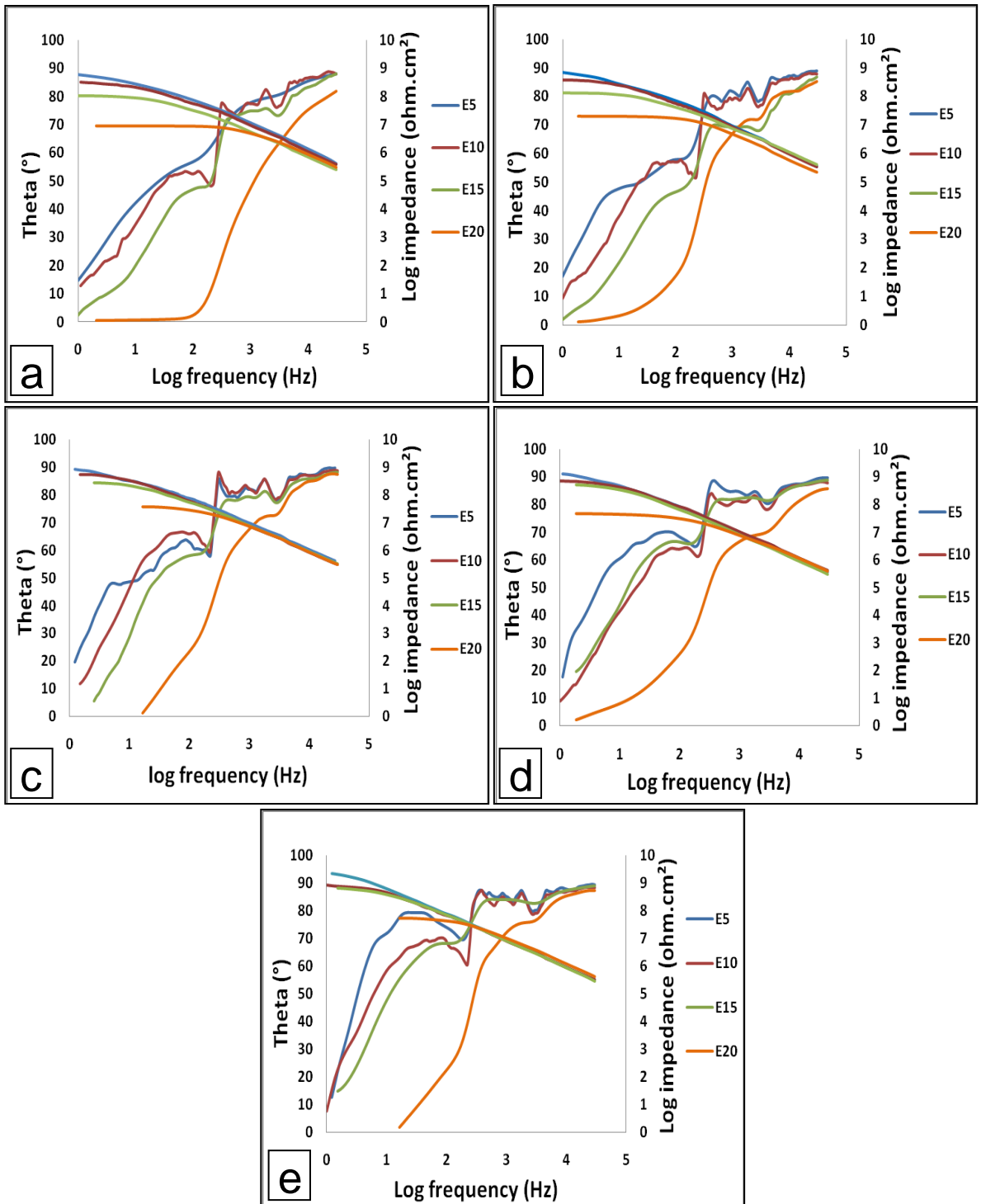
ANEXO C. Diagramas de Bode experimental

Figura 23. Diagramas de Bode a diferentes concentraciones de bioetanol, a) E5, b) E10, c) E15, d) E20.



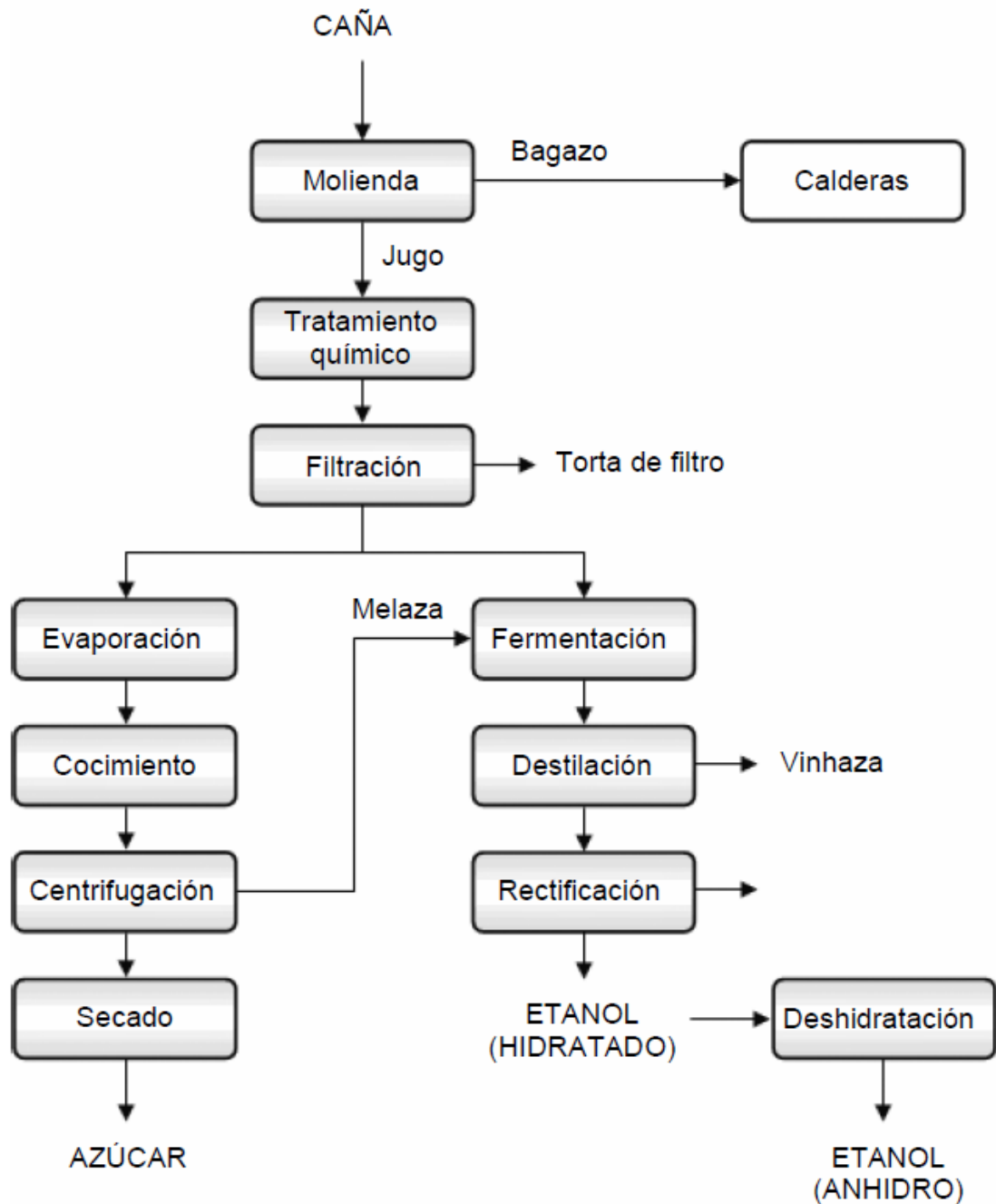
Fuente: Los autores

Figura 24. Diagramas de Bode a diferentes tiempos de exposición, a) T₁, b) T₂, c) T₃, d) T₄, e) T₅.



Fuente: Los autores

ANEXO D. Figura 25. Esquema de la producción de azúcar y bioetanol de caña de azúcar



Fuente: Seabra (2008).

ANEXO E. Caracterización del bioetanol



Manuelita S.A.

NIT 8913000241
ÁREA LABORATORIO PA

No. 65824

RESULTADO DE ANÁLISIS

PRODUCTO	: ALCOHOL CARBURANTE
CLIENTE	: TERPEL S.A.
LOTE No	: 0110002711
No. CÍE DESPACHO	: 92409119
PLACAS VEHÍCULO	: TKHG16 - REMOLQUE: R37142
FECHA DE PRODUCCIÓN	: Febrero 15 DE 2.010
FECHA DE CERTIFICACIÓN	: Febrero 15 DE 2.010
FECHA DE DESPACHO	: Febrero 16 DE 2.010
CANTIDAD	: 11,209.292 GALONES A 60 °F

CARACTERÍSTICA	UNIDAD	RESULTADO DEL ANÁLISIS	ESPECIFICACIÓN (RESOLUCIÓN 1565 DEL 27)		MÉTODO PRUEBA
ETANOL ANHIDRO EN TANQUE DE ALMACENAMIENTO			TABLA 1A		
COLOR PARA EL ALCOHOL		INCOLORO	Incoloro	Incoloro	VISUAL
ASPECTO		NOTA 1	Nota i	Nota 1	VISUAL
ACIDEZ TOTAL (ACIDO ACETICO)	mg/L	24.40		56	ABNT/NBR 9866
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	uS/m	76		500	ABNT/NBR 10547
DENSIDAD A 20 °C	Kg/L	789.70		791.5	ASTM D4052
% ALCOHÓLICO A 20°C	%Vol	99.90	99.5		Método Praj
% ALCOHÓLICO A 20°C	%Masa	99.79	99.2		Método Praj
ALCALINIDAD		NEGATIVA	Negativo	Negativo	ABNT/NBR 9866
MATERIAL NO VOLÁTIL A 105°C	mg/L	0.20000		30	NBR 8911
ETANOL ANHIDRO DESNATURALIZADO EN CARROTANQUE			TABLA 1B		
DENSIDAD A 20 °C (VEHÍCULO)	Kg/L	789.00		791.5	ASTM D4052
% ETANOL (VEHÍCULO)	%Vol	97.87	96.3		
CONTENIDO DE AGUA	%Vol	0.0899		07	ASTME 1064-05
CONTENIDO DE DESNATURALIZANTE	%Vol	2.04	2	3	NOTA 3
TEMPERATURA ALCOHOL CARBURANTE	°F	78.9	Nota 2	Nota 2	
PH		8.09	6.5	9.0	ASTM 6423
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA (VH.)	uS/m	79			ABNT/NBR 10547

NOTA: La Empresa certifica que el Producto denominado en este Documento cumple con los requisitos de calidad que se especifican. Los resultados de análisis corresponden al lote analizado en el Laboratorio, no se debe reproducir parcialmente el Informe de ensayo sin la aprobación escrita del Laboratorio.

NOTA 1: limpio, claro, libre de impurezas y de materiales en suspensión.

NOTA 2: Calculado a partir del registro de volumen de los surtidores de alcohol y gasolina

NOTA 3: Calculado a partir del registro de volumen y peso de los surtidores de alcohol y gasolina

JORGE F. CASAS D.

ADFI A. ESCOBAR A.

Fuente: Manuelita S.A.

ANEXO F. HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD ALCOHOL ETÍLICO

Rótulo NFPA

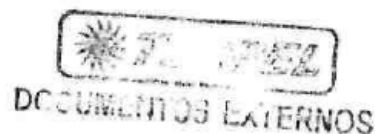


Fecha Revisión: 10/05/99

TELEFONOS DE EMERGENCIA: CISPROQUIM 9800-916012 - (1) 2886012

IDENTIFICACIÓN

Sinónimos:	Etanol, Alcohol anhidro, Metil carbinol, Alcohol Desnaturalizado.
Fórmula:	CH ₃ CH ₂ OH
Composición:	Etanol: 92.3%, Isopropanol: >1%, Metanol: >1%.
Número Interno:	
Número CAS:	64-17-5
Número UN:	1170
Clases UN:	3.2
Usos:	Disolvente para resinas, grasa, aceites, ácidos grasos, hidrocarburos, hidróxidos alcalinos. Como medio de extracción por solventes, fabricación de intermedios, derivados orgánicos, colorantes, drogas sintéticas, elastómeros, detergentes, soluciones para limpieza, revestimientos, cosméticos, anticongelante, antisépticos, medicina.



PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

Apariencia:	Líquido incoloro volátil de olor característico y agradable.
Gravedad Específica (Agua=1):	0.7893 / 20°C
Punto de Ebullición (°C):	78 - 79
Punto de Fusión (°C):	-114
Densidad Relativa del Vapor (Aire=1):	1.60
Presión de Vapor (mm Hg):	44.0/20°C
Viscosidad (cp):	N.R.
pH:	N.A.
Solubilidad:	Soluble en agua, alcohol metílico, éter, cloroformo, acetona y benceno.

Fuente: Manuelita S.A.

ANEXO G. Manejo del reactivo Inflamable

RIESGOS DE INCENDIO Y/O EXPLOSIÓN

Punto de inflamación (°C): 17 c.c.

Temperatura de autoignición (°C): 422 Limites de

inflamabilidad (%V/V): 3.3 - 19

Peligros de incendio y/o explosión:

Inflamable. Se evapora fácilmente. Sus vapores se depositan en las zonas bajas y pueden formar mezclas explosivas con el aire si se concentran en lugares confinados.

Productos de la combustión:

Se liberan óxidos de carbono.

Precauciones para evitar incendio y/o explosión:

Evitar toda fuente de ignición o calor. Separar de materiales incompatibles. Conectar a tierra los contenedores para evitar descargas electrostáticas. Mantener buena ventilación y no fumar en el área de trabajo. Los equipos de iluminación y eléctricos deben ser a prueba de explosión.

Procedimientos en caso de incendio y/o explosión:

Evacuar o aislar el área de peligro. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Retirar los contenedores del fuego si no hay riesgo, en caso contrario, enfriarlos usando agua en forma de rocío desde una distancia segura.

Agentes extintores del fuego:

Polvo químico seco, espuma para alcohol, dióxido de carbono o agua en forma de rocío.

ALMACENAMIENTO Y MANIPULACION

Almacenamiento: Lugares ventilados, frescos y secos. Lejos de fuentes de calor e ignición.

Separado de materiales incompatibles. Rotular los recipientes adecuadamente.

Depositar en contenedores herméticamente cerrados. Los equipos eléctricos y de iluminación deben ser a prueba de explosión.

Tipo de recipiente:

Manipulación:

Usar siempre protección personal así sea corta la exposición o la actividad que realice con el producto. Mantener estrictas normas de higiene, no fumar, ni comer en el sitio de trabajo. Usar las menores cantidades posibles. Conocer en donde está el equipo para la atención de emergencias. Leer las instrucciones de la etiqueta antes de usar el producto. Rotular los recipientes adecuadamente.

Fuente: Manuelita S.A.

PROCEDIMIENTOS EN CASO DE ESCAPE Y/O DERRAME

Evacuar o aislar el área de peligro. Eliminar toda fuente de ignición. Restringir el acceso a personas innecesarias y sin la debida protección. Ubicarse a favor del viento. Usar equipo de protección personal. Ventilar el área. No permitir que caiga en fuentes de agua y alcantarillas. Si el derrame es pequeño dejarlo evaporar, también se puede absorber con toallas de papel. Si es grande recolectar el líquido con equipos que no desprendan chispas para evitar que se encienda. Lavar el residuo con abundante agua.

EQUIPO DE PROTECCIÓN PERSONAL/CONTROL EXPOSICIÓN

Uso Normal: Guantes largos, monogafas. Si es muy concentrado se puede usar máscara con filtro para vapores, botas y overol.

Control de Emergencias:

Ropa de protección total que incluya gafas de seguridad, guantes, respirador para vapores. Si no se conocen las concentraciones o son muy altas use equipo de respiración autónomo (SCBA).

Controles de Ingeniería:

Ventilación local y general, para asegurar que la concentración no exceda los límites de exposición ocupacional. Debe disponerse de duchas y estaciones lavaojos.

INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

DL50 (oral, ratas) = 7.06 g/kg

INFORMACIÓN ECOLÓGICA

Es biodegradable. Nocivo para peces y plancton a concentraciones mayores de 9000 mg/l en 24 h. Toxicidad para peces: LC50 mayor de 10 g/l.

ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

Estabilidad: Estable bajo condiciones normales.

Incompatibilidades o materiales a evitar:

Agua: No Aire: No Otras: Reacciona violentamente con agentes oxidantes fuertes, ácido nítrico, ácido sulfúrico, nitrato de plata, nitrato mercúrico, perclorato de magnesio, cromatos, peróxidos. Reacciona ligeramente con hipoclorito de calcio, óxido de plata y amoníaco.

Fuente: Manuelita S.A.

EFFECTOS PARA LA SALUD

Límites de exposición ocupacional:

TWA:	1000 ppm
STEL:	N.R.
TECHO (C):	N.R.
IPVS:	N.R.
Inhalación:	Altas concentraciones del vapor pueden causar somnolencia, tos, irritación de los el tracto respiratorio, dolor de cabeza dolor de cabeza y síntomas similares a la ingestión.
Ingestión:	Sensación de quemadura. Actúa al principio como estimulante seguido de depresión, dolor de cabeza, visión borrosa, somnolencia e inconsciencia. Grandes cantidades afectan el aparato gastrointestinal. Si es desnaturalizado con metanol, puede causar ceguera.
Piel:	Resequedad.
Ojos:	Irritación, enrojecimiento, dolor, sensación de quemadura.
Efectos Crónicos:	A largo plazo produce efectos narcotizantes. Afecta el sistema nervioso central, irrita la piel (dermatitis) y el tracto respiratorio superior. La ingestión crónica causa cirrosis en el hígado.

PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación:	Trasladar al aire fresco. Si no respira administrar respiración artificial. Si respira con dificultad suministrar oxígeno. Mantener la víctima abrigada y en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.
Ingestión:	Lavar la boca con agua. Inducir al vómito. No administrar eméticos, carbón animal ni leche. Buscar atención médica inmediatamente (puede tratarse de alcohol desnaturalizado).
Piel:	Lavar la piel con abundante agua. Retirar la ropa contaminada y lávela con abundante agua y jabón.
Ojos:	Lavar con abundante agua, mínimo durante 15 minutos. Levantar y separar los párpados para asegurar la remoción del químico. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica.

Fuente: Manuelita S.A.


ANEXO H. Caracterización de las gasolinas base y la mezcla de gasolina con 10% en volumen de etanol.

Parámetros	Unidad	ASTM	Etanol	Gasolinas		Gasolinas+10% EtOH	
				Regular	Extra	Regular	Extra
Densidad (15 °C)	kg/l	D-4052	0,79	0,75	0,74	0,74	0,75
Gravedad API (15,6°C)		D-4052	46,55	57,51	53,1	58,20	55,60
índice de refracción (20°C)		D-1218	1,3577	1,4282	1,4402	1,4114	1,423
Contenido de agua	ppm	D-1744	4083,60	201,00	320,00	518,00	565,00
% v/v de etanol	%	D-5845	99,96	0	0	10,28	10,16
Presión de vapor reid (37,8°C)	kPa	D-323	18,33	55,14	55,14	54,38	56,24
% p/p de azufre	%	D-4294	0	0,07	0,07	0,02	0,03
Corrosión en lamina de cobre (50°C)	dosificación	D-130	1a	1a	1a	1a	1a
RON		D-2699	120	84,80	93,40	84,30	93,30
MON		D-2700	96	78,00	82,00	77,80	80,80
índice antidetonante (RON+MON)/2			108	81,40	87,80	81,05	87,05
índice de cierre de vapor ICV(*)	kPa			77,65	75,83	98,58	102,81
Herrumbre	clasificación	D-665	R1	R5	R5	R1	R1
Poder calorífico	MJ/kg	D-240	29,62	46,10	46,55	44,61	44,20
Destilación		D-86					
Punto inicial de ebullición	K			313,30	315,20	317,60	313,40
10%	K			333,40	335,40	330,00	327,60
50%	K			381,60	387,90	371,20	371,80
90%	K			450,50	461,10	432,20	444,80
Punto final de ebullición	K			493,20	505,90	480,10	494,20
%v/v a 70°C)	%			19,90	18,30	39,10	41,20
%v/va100°C)	%			44,00	41,60	51,10	50,50
% v/v o 190°C)	%			93,60	90,50	96,50	93,90
Pérdidas	ml			0,70	1,00	1,00	1,00
Residuo	ml			0,70	1,00	1,00	0,80
Cromatografía % v/v	%	D-6623					
Parafinas			0	12,37	5,86	15,82	10,61
Isoparafinas			0	30,90	26,12	29,09	25,85
Aromáticos			0	22,07	30,66	16,24	22,76
Benceno			0	0,66	0,66	0,75	0,70
Naftenos			0,02	10,54	7,52	12,-0	9,61
Olefinas			0,01	18,19	22,15	11,83	15,93
Oxigenados			99,97	0,37	0,52	10,41	10,82
No identificados			0	1,74	1,61	1,38	1,16
C12+			0	3,78	5,57	1,92	3,27

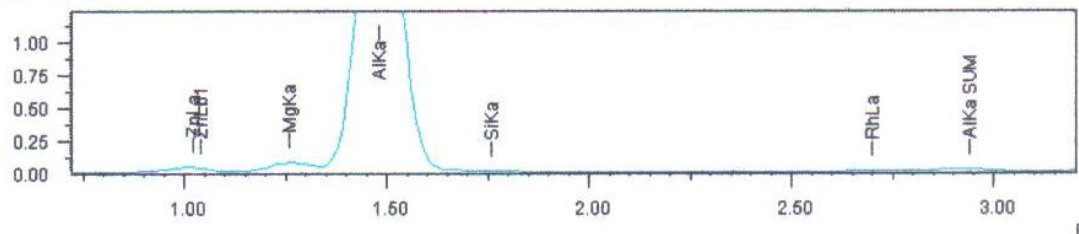
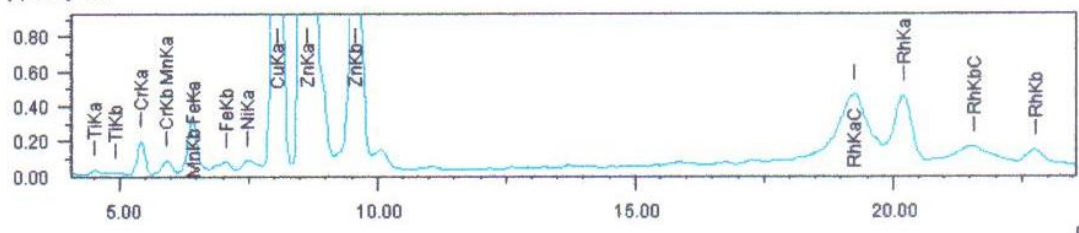
(*)ICV= Presión de vapor reid (kPa) + (1,13 * % vol. Evaporado a 70°C)

Fuente: Torres Jaime; Molina Daniel. [39]

ANEXO I. Composición química del duraluminio

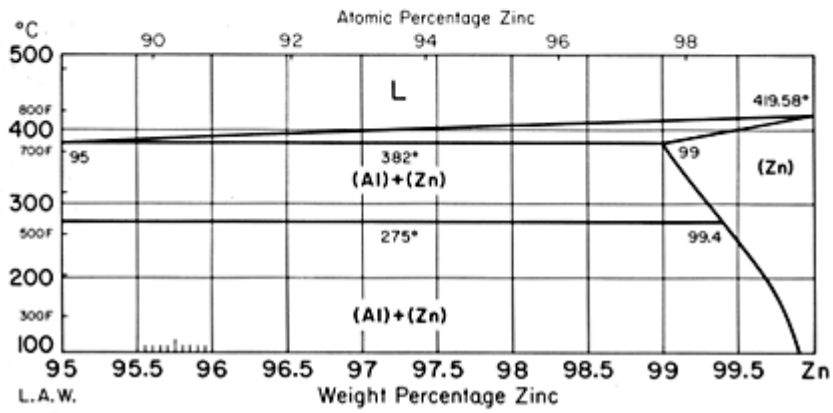
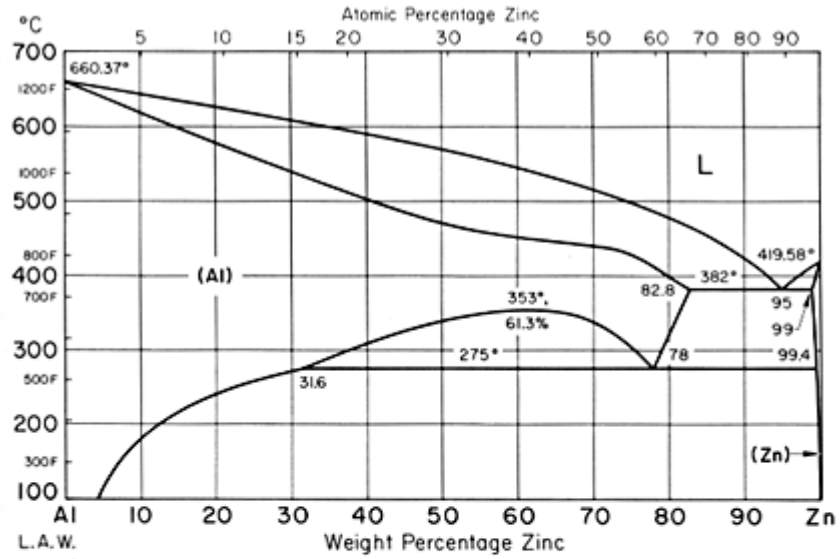
 Corporación Centro De Desarrollo Productivo De Joyería – CDP de Joyería. Laboratorio De Fluorescencia De Rayos-X	INFORME DE RESULTADOS	Código: FR-CV-025	
		Versión: 01	Página 2 de 3

FECHA	MES	DÍA	AÑO	INFORME No.	IR-0256
	16	06	2010		

DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS		
Nombre de la muestra	Duraluminio	
Código Interno	M-1086	
Espectro de Fluorescencia de Rayos-X		
<div style="display: flex; flex-direction: column;"> <div style="margin-bottom: 10px;"> <p>[cps/uA] Na-Sc</p>  </div> <div> <p>[cps/uA] TI-U</p>  </div> </div>		
Analito	Resultado	Des. Estándar
Al (Aluminio)	90.114 %	0.123
Zn (Zinc)	4.324 %	0.008
Mg (Magnesio)	3.501 %	0.040
Cu (Cobre)	1.057 %	0.004
Si (Silicio)	0.496 %	0.020
Fe (Hierro)	0.208 %	0.003
Cr (Cromo)	0.204 %	0.004
Ti (Titanio)	0.043 %	0.004
Mn (Manganeso)	0.040 %	0.002
Ni (Niquel)	0.013 %	0.001

Fuente: Corporación centro de desarrollo productivo de joyería, Universidad Cooperativa de Colombia UCC

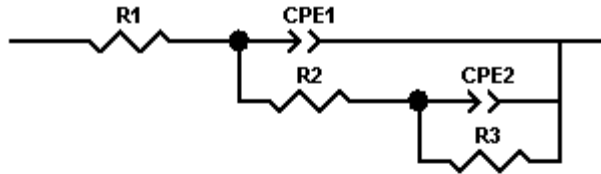
ANEXO J. Diagrama de fases Al-Zn



Fuente: <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/149006/1/Dissertacao.pdf>

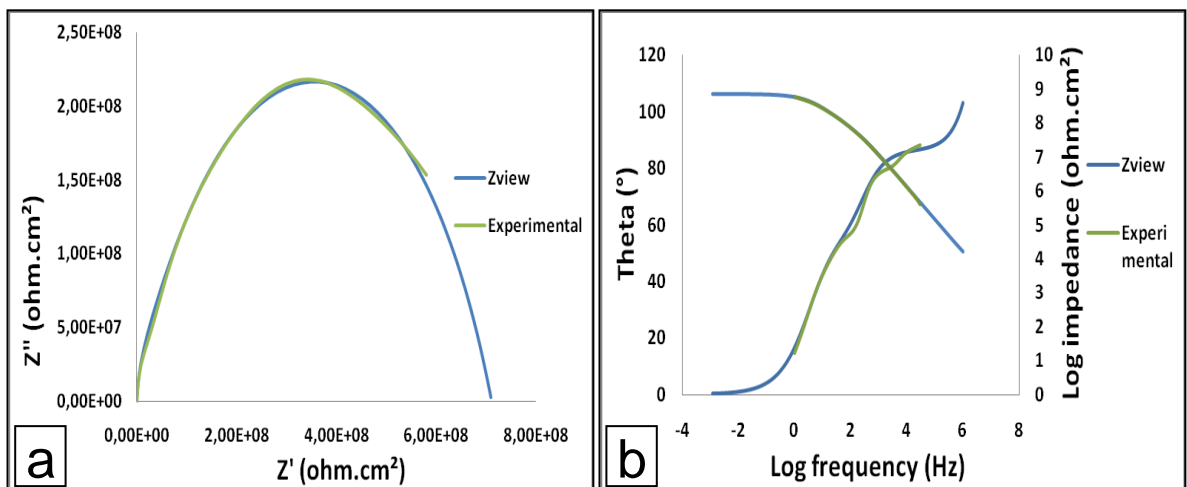
ANEXO K. Valores obtenidos mediante la simulación de los circuitos equivalentes

Figura 26. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados E5 T₁, b) Diagrama de Bode experimental y simulados E5 T₁



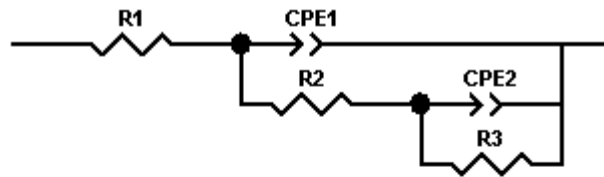
Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	3,83E05
CPE1-T	Free(+)	1,8731E-11
CPE1-P	Free(+)	0,96026
R2	Free(+)	8,3926E07
CPE2-T	Free(+)	1,7946E-10
CPE2-P	Free(+)	0,65423
R3	Free(+)	6,2744E08

Chi-Squared: 0,0038442
 Weighted Sum of Squares: 0,74193



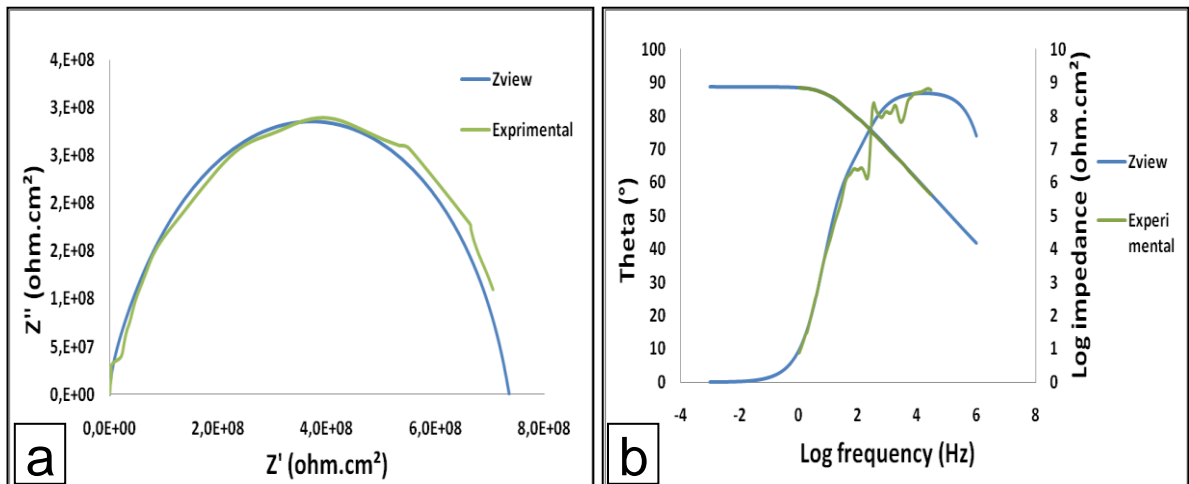
Fuente: Los autores

Figura 27. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados E10 T₄, b) Diagrama de Bode experimental y simulados E10 T₄



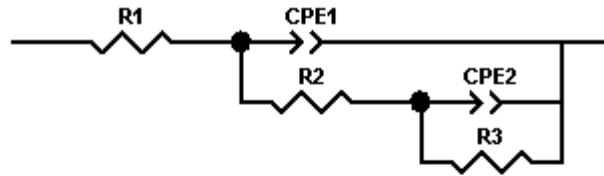
Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	3,53E05
CPE1-T	Free(+)	1,7957E-11
CPE1-P	Free(+)	0,97038
R2	Free(+)	1,5498E08
CPE2-T	Free(+)	5,7181E-11
CPE2-P	Free(+)	0,75909
R3	Free(+)	5,8101E08

Chi-Squared: 0,013097
 Weighted Sum of Squares: 2,3967



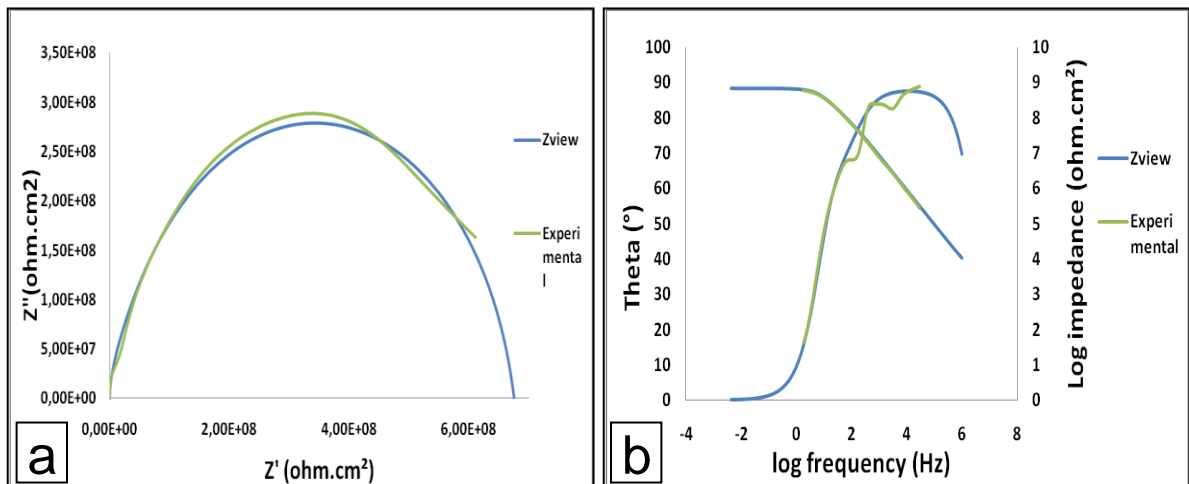
Fuente: Los autores

Figura 28. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados E15 T₅, b) Diagrama de Bode experimental y simulados E15 T₅



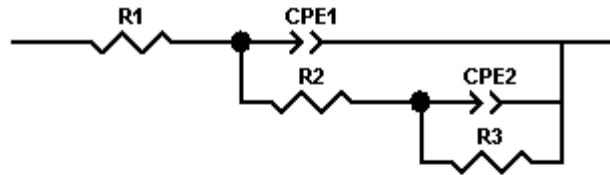
Element	Freedom	Value
R1	Free(±)	2,62E05
CPE1-T	Free(+)	2,3114E-11
CPE1-P	Free(+)	0,9773
R2	Free(+)	1,7398E08
CPE2-T	Free(+)	5,2976E-11
CPE2-P	Free(+)	0,79827
R3	Free(+)	5,0139E08

Chi-Squared: 0,0095797
 Weighted Sum of Squares: 1,7722



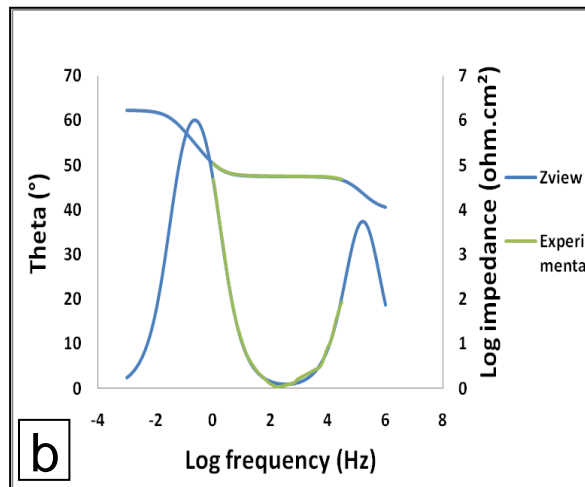
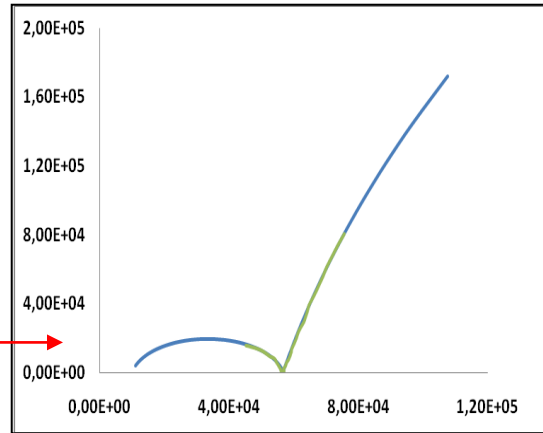
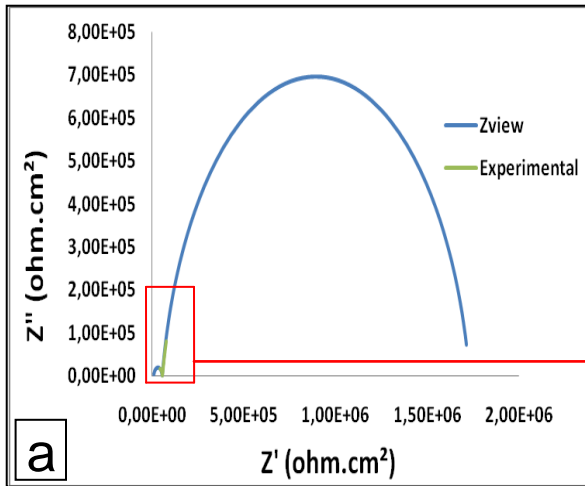
Fuente: Los autores

Figura 29. a) Diagrama de Nyquist experimental y simulados E100 T₃, b) Diagrama de Bode experimental y simulados E100 T₃

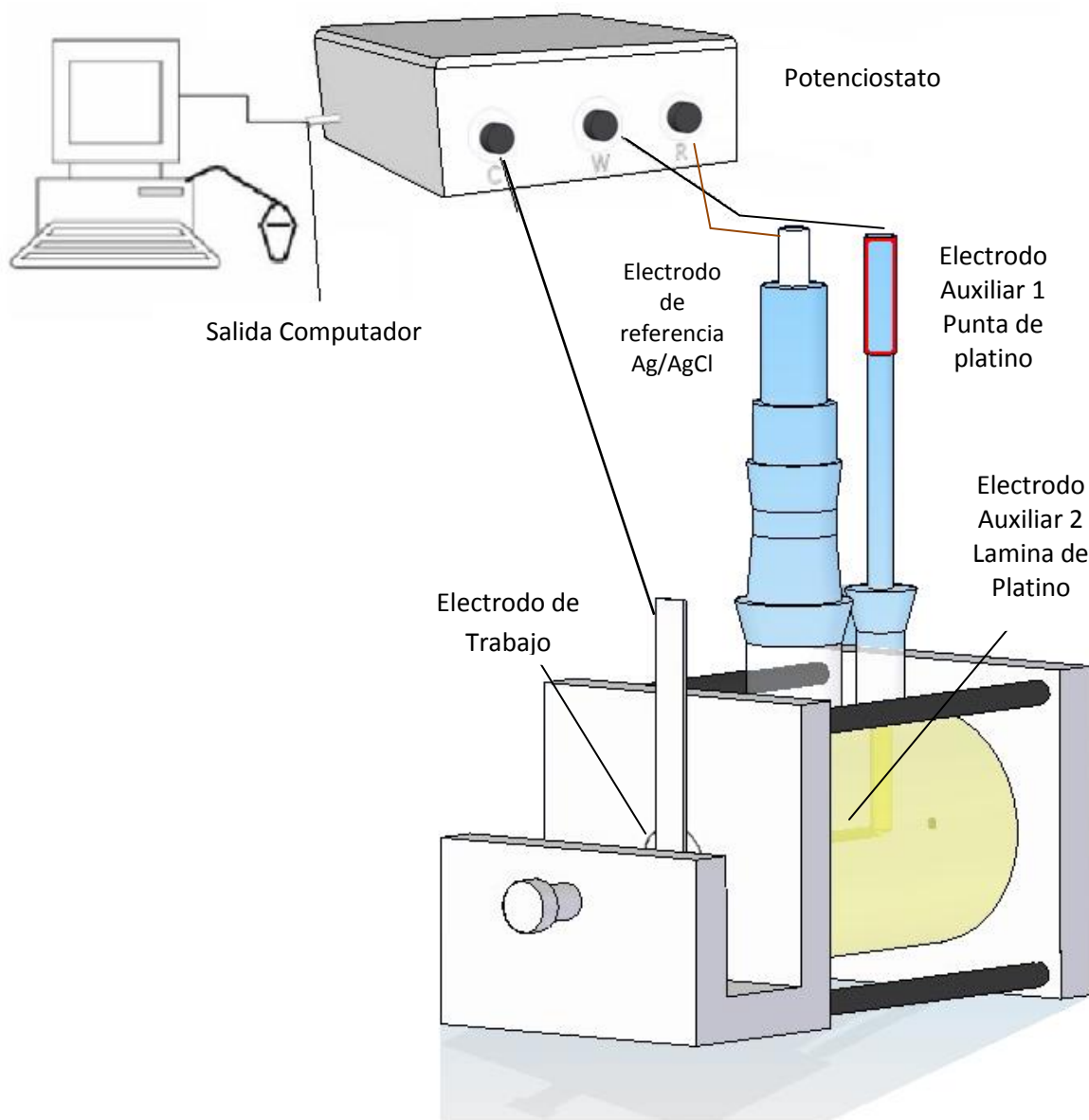


Element	Freedom	Value
R1	Free(+)	10026
CPE1-T	Free(+)	2,6009E-10
CPE1-P	Free(+)	0,8808
R2	Free(+)	46676
CPE2-T	Free(+)	2,3684E-06
CPE2-P	Free(+)	0,88391
R3	Free(+)	1,6742E06

Chi-Squared: 0,00024255
 Weighted Sum of Squares: 0,0342



ANEXO L. Simulación de la Celda utilizada para las pruebas electroquímicas



Fuente: Los autores